

SUR LA RELATION

ENTRE

Le Pouvoir rotatoire du Camphre

ET

Le Poids moléculaire de quelques Dissolvants

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 16 avril 1894

POUR OBTENIR LE DIPLÔME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

Barthélemy MOREAU

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-Pharmacien-adjoint des Hôpitaux de Lyon

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie (Concours de 1887, de 1888 et de 1889)

Chef des Travaux de Chimie à la Faculté de Médecine

Né à Bourbon-Lancy (Saône-et-Loire), le 13 juillet 1866



LYON

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE J. GALLET

2, rue de la Poulallerie, 2

—
AVRIL 1894

SUR LA RELATION

ENTRE

Le Pouvoir rotatoire du Camphre

ET

Le Poids moléculaire de quelques Dissolvants

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 16 avril 1894

POUR OBTENIR LE DIPLÔME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

Barthélemy MOREAU

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-Pharmacien-adjoint des Hôpitaux de Lyon

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie (Concours de 1887, de 1888 et de 1889)

Chef des Travaux de Chimie à la Faculté de Médecine

Né à Bourbon-Lancy (Saône-et-Loire), le 13 juillet 1866



LYON

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE J. GALLET

2, rue de la Poulallerie, 2

—
AVRIL 1894

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET DOYEN.
GAYET ASSESSEUR.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DESGRANGES, PAULET, BOUCHACOURT, CHAUVEAU, GLÉNARD.

PROFESSEURS

Cliniques médicales.	MM. LÉPINE.
Cliniques chirurgicales	BONDET.
Clinique obstétricale et Accouchements	OLLIER.
Clinique ophthalmologique.	PONCET.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	FOCHIER.
Clinique des maladies mentales.	GAYET.
Physique médicale	GAILLETON.
Chimie médicale et pharmaceutique.	PIERRET.
Chimie organique et Toxicologie	MONOYER.
Matière médicale et Botanique	HUGOUNENQ.
Zoologie et Anatomie comparée.	CAZENEUVE.
Anatomie	FLORENCE.
Anatomie générale et Histologie	LORTET.
Physiologie	TESTUT.
Pathologie interne.	RENAUT.
Pathologie externe	MORAT.
Pathologie et Thérapeutique générales.	TEISSIER.
Anatomie pathologique	BERNE.
Médecine opératoire.	MAYET.
Médecine expérimentale et comparée	TRIPPIER.
Médecine légale	POLOSSON (MAURICE).
Hygiène.	ARLOING.
Thérapeutique	LACASSAGNE.
Pharmacie.	ROLLET.
	SOULIER.
	CROLAS.

PROFESSEUR ADJOINT

Clinique des maladies des Femmes M. LAROYENNE.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des maladies des Enfants. MM. WEILL, agrégé.
Accouchements. POLLOSSON (Aug.), --
Botanique. BEAUVISAGE, --

AGRÉGÉS

MM. AUGAGNEUR.	MM. DIDELOT.	MM. ROCHET.	MM. WEILL.
BEAUVISAGE.	GANGOLPHE.	RODET.	BARRAL.
CONDAMIN.	JABOULAY.	ROLLET (E.).	chargé des fonctions d'agrégé.
COURMONT.	LANNOIS.	ROQUE.	
DEROIDE.	PERRET.	ROUX.	
DEVIC.	POLLOSSON (A).	VIALLETON.	

M. ÉTIEVANT, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. HUGOUNENQ, Président ; MM. CROLAS, CAZENEUVE, Assesseurs ; M. BARRAL, chargé des fonctions d'agrégé.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES

M. LE PROFESSEUR HUGOUNENQ
Mon Président de Thèse

M. LE PROFESSEUR CROLAS

M. LE PROFESSEUR CAZENEUVE

PRÉFACE

La faculté que possèdent certains corps d'agir sur les vibrations lumineuses qui les traversent et de dévier dans un sens ou dans l'autre le plan de polarisation de ces vibrations, constitue une des propriétés les plus merveilleuses que présentent les molécules matérielles en même temps qu'une des plus importantes tant au point de vue pratique que théorique.

Cette propriété si subtile, si délicate, permet en effet de distinguer des corps très voisins, ayant même composition chimique, que les procédés de l'analyse ne permettraient pas de différencier et qui, au point de vue physique, ont entre eux des liens très étroits de ressemblance.

Aussi la chimie profite largement de cette faculté. Ainsi l'étude du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique a indiqué d'avance et permis de reconnaître l'existence de quatre variétés de cet acide ; les huiles essentielles, les alcaloïdes végétaux se distinguent nettement par leur pouvoir rotatoire et c'est un moyen

simple et rapide, qui n'est peut-être pas assez employé pour reconnaître leur pureté.

Cette propriété remarquable permet encore de suivre pas à pas et sans difficultés certaines réactions lentes à se produire, se renseigner même sur les modifications physiques, sur les transformations moléculaires que les corps éprouvent c'est-à-dire pénétrer en quelque sorte les secrets de leur structure intime. C'est ainsi que dans l'action des acides sur les alcaloïdes, on a pu constater dans certains cas des modifications profondes survenues dans la structure des molécules alcaloïdiques. Tandis que la morphine traitée par les acides conserve le même pouvoir rotatoire que lorsqu'elle est dissoute dans l'eau, ce qui porte à admettre que ses molécules ne sont pas altérées, la narcotine, lévogyre avec l'eau et les dissolvants neutres, devient dextrogyre quand on la traite par les acides, ce qui prouve que ses molécules ont été modifiées par le contact des acides et cette modification est permanente, car, si on chasse l'alcaloïde au moyen de l'ammoniaque, la dissolution filtrée est bien lévogyre, mais elle possède un pouvoir rotatoire plus faible qu'auparavant.

C'est à l'aide des méthodes fondées sur l'activité optique des corps que l'on peut suivre les transformations qu'éprouvent les liquides contenus dans les végétaux pendant les différentes phases de la végétation et les changements que subissent les féculs, les gommes, les sucres sous l'influence des acides étendus, renseignements si utiles à l'industrie.

Enfin une des plus importantes applications des

pouvoirs rotatoires est le dosage des liqueurs sucrées par le saccharimètre dont on se sert à chaque instant dans la grande industrie des sucres.

Mais tous les corps n'offrent pas le phénomène de la polarisation rotatoire et parmi ceux qui le possèdent on en connaît peu qui appartiennent à la chimie inorganique; ce sont surtout les molécules organiques formées dans les êtres vivants qui présentent cette propriété. Elle se transporte dans les dérivés de ces molécules qu'on obtient par des réactions ménagées, mais elle disparaît aussitôt qu'on emploie des agents puissants et alors il n'est plus possible de la provoquer à nouveau.

Les principes organiques qui ont pu être reproduits artificiellement n'ont pas présenté le caractère optique et pendant longtemps on a cru que le pouvoir rotatoire était un cachet spécial que la nature réservait pour ses œuvres et dont elle marquait de préférence les corps formés sous l'influence directe de la vie. Mais la nature, harcelée et traquée sans relâche par le chimiste, est obligée de céder un à un ses secrets, aussi est-il aujourd'hui démontré que ce caractère peut être obtenu comme les autres dans les reproductions synthétiques de la science moderne. Jungfleisch en partant de l'éthylène, corps facile à obtenir par synthèse, est parvenu à reproduire de toutes pièces deux acides tartriques nettement caractérisés par les phénomènes optiques doués l'un du pouvoir rotatoire droit, l'autre du pouvoir rotatoire gauche. L'acide droit s'est trouvé identique avec l'acide natu-

rel tant au point de vue des propriétés optiques que des caractères cristallographiques.

Ces faits ne sont pas les seuls que l'on ait pu observer. L'adenburg a pu préparer presque artificiellement de la cicutine douée d'un pouvoir rotatoire identique à celui de l'alcaloïde naturel; mais, chose étonnante, dans ce cas comme dans tous les cas où l'on obtient un produit de synthèse, le corps que donne tout d'abord cette synthèse est toujours inactif. Il faut ensuite l'engager dans certaines combinaisons, puis le régénérer pour avoir un produit actif sur la lumière polarisée. C'est ainsi que la cicutine préparée artificiellement en traitant la picoline par l'aldéhyde acétique, puis hydrogénant le produit obtenu, est inactive bien que possédant toutes les autres propriétés chimiques ou physiologiques de l'alcaloïde naturel. Il faut la transformer en tartrate, puis après avoir déterminé la cristallisation du tartrate droit, on en précipite l'alcaloïde par un alcali et alors seulement le produit obtenu est dextrogyre comme la cicutine naturelle.

L'étude des pouvoirs rotatoires est donc d'une importance considérable en chimie, importance qui grandit tous les jours, car à chaque instant se découvre une nouvelle application de cette propriété. C'est pourquoi nous avons voulu l'étudier dans une substance que de nombreux travaux de chimie ont mise en lumière depuis quelques temps.

Le camphre en effet occupe beaucoup les chimistes.

De savants professeurs, et à leur tête M. le Professeur Cazeneuve, sont à la recherche de sa fonction chi-

mique et de sa formule de constitution, mais l'étude de ses propriétés physiques est un peu délaissée.

C'est un point particulier de cette étude que nous avons envisagé et nous nous sommes proposé d'examiner si, en dehors de l'influence de la température et de la dilution déjà connue, les variations du pouvoir rotatoire du camphre en dissolution n'étaient pas en rapport avec les variations des poids moléculaires des dissolvants, lorsque ces dissolvants appartiennent à une série chimique homologue.

Nos expériences ont porté sur plusieurs séries de dissolvants neutres dont nous avons utilisé un certain nombre de termes.

Nous avons divisé ce travail en sept chapitres :

Le premier est consacré à l'histoire générale des travaux faits sur l'activité optique du camphre.

Le deuxième indique les procédés et les calculs qui nous ont servi dans nos expériences.

Le troisième traite des variations du pouvoir rotatoire du camphre en dissolution dans les hydrocarbures de la série $C^n H^{2n-6}$

Dans le quatrième nous étudions les variations du pouvoir rotatoire lorsque le camphre est dissous dans les alcools monoatomiques de la série $C^n H^{2n+2} O$

Le cinquième donne les variations de ce pouvoir rotatoire dans les acides gras monoatomiques en $C^n H^{2n} O^2$

Le sixième, les variations du pouvoir rotatoire du camphre dans quelques éthers composés à acides organiques.

Enfin, dans le septième chapitre nous résumons toutes nos expériences et nous en discutons les résultats pour en tirer des conclusions.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici nos remerciements les plus sincères à tous nos maîtres de la Faculté de Lyon pour les savantes leçons qu'ils nous ont données.

Nous remercions tout particulièrement M. le professeur Hugounenq qui a bien voulu nous donner le sujet de cette thèse et nous aider de ses conseils, et nous prions M. le professeur Crolas, toujours tout dévoué pour ses élèves, de vouloir bien accepter l'hommage de notre profonde reconnaissance pour les services qu'il nous a rendus.



SUR LA RELATION

ENTRE

Le Pouvoir rotatoire du Camphre

ET

Le Poids moléculaire de quelques Dissolvants

CHAPITRE PREMIER

Historique.

Le camphre, considéré au point de vue de son action sur la lumière polarisée, se présente sous quatre états isomériques : le camphre droit, le camphre gauche, le camphre inactif par compensation et le camphre véritablement inactif.

Le *camphre droit* se trouve surtout dans plusieurs arbres de la famille des Laurinées et en particulier dans le *laurus camphora* ; il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière d'environ 47° (suivant Biot).

Le *camphre gauche* existe dans l'essence de matricaire. Lorsque cette essence est soumise à la distillation fractionnée et qu'on recueille à part ce qui passe

entre 200 et 220°, ces portions laissent déposer du camphre par le refroidissement et souvent en si grande abondance qu'elles se prennent en masse. Le camphre ainsi obtenu est semblable, sous tous les rapports, au camphre des laurinéés; il n'en diffère que par son pouvoir rotatoire qui est égal mais inverse — 47°.

Le *camphre inactif* par compensation se rencontre dans un certain nombre de plantes de la famille des labiées. Les huiles essentielles de marjolaine, lavande, sauge, etc., laisse souvent déposer une substance blanche, identique au camphre droit par ses propriétés physiques et chimiques, mais dénuée d'action sur la lumière polarisée. Cette sorte de camphre est considérée comme un mélange à parties égales de camphre droit et de camphre gauche. Ces derniers ayant le même pouvoir rotatoire, mais de sens inverse, il y a compensation, c'est-à-dire neutralisation des propriétés optiques et le mélange devient inactif.

Jungfleisch admet encore l'existence d'un *camphre inactif véritable*, c'est-à-dire non dédoublable en camphre droit et gauche. Il l'obtient en chauffant le camphre ordinaire entre 300 et 350° en tubes scellés. Toutefois l'individualité chimique de cette isomère n'a pas été nettement établie.

En dehors de ces quatre variétés, dont le pouvoir rotatoire est exactement fixé, il existe un certain nombre d'autres camphres droits ou gauches mais à pouvoir rotatoire variable suivant leur provenance. Ainsi, le camphre qui se trouve en plus ou moins grande proportion dans une foule d'essences naturelles; ne diffère du camphre ordinaire que par son pouvoir rotatoire et les

essences de même origine ne donnent pas un camphre toujours identique. C'est ainsi qu'on extrait de l'essence pure de romarin, un camphre dont le pouvoir rotatoire varie de $+10^{\circ}$ à $+30^{\circ}$ selon la provenance de l'essence. Il n'y a pas lieu de considérer ces divers produits comme des isomères et comme formant une classe à part, mais bien comme des mélanges, en proportions variables, de camphre droit et gauche.

A côté de ces corps, fournis directement par la nature, il en est d'autres, artificiels, que l'on obtient par des réactions chimiques et qui sont pourvus ou dénués d'activité selon leur mode de préparation.

Ainsi, Berthelot a réussi à préparer des camphres actifs par l'oxydation des camphènes. Armstrong et Tilden ont préparé un camphre inactif en oxydant par l'acide chromique le camphène inactif provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine.

On peut encore obtenir les divers camphres par oxydation des camphols et des isocamphols. C'est ainsi que les bornéols donnent des camphres ayant un pouvoir rotatoire de même sens que le corps qui leur a donné naissance.

Parmi ces diverses sortes de camphre, le camphre droit, ou camphre des laurinéés, présente seul une grande importance, aussi c'est sur lui qu'ont porté toutes nos expériences.

Bien que le camphre soit connu depuis fort longtemps, les premiers travaux sérieux dont il a été l'objet datent de 1785. Ils sont dus à Kosegarten qui, en faisant agir l'acide nitrique sur le camphre le transforma

en acide camphorique. Ce fut de Saussure qui, en 1820, fit les premiers essais d'analyse, mais c'est Dumas qui, en 1832, en donna la composition exacte et établit sa formule en équivalents ainsi que ses rapports avec l'essence de térébenthine.

La découverte de la propriété optique du camphre date du commencement de ce siècle. Elle est étroitement liée à la découverte de la polarisation rotatoire par Arago et Biot, dont elle fut une des premières conséquences.

Depuis l'expérience célèbre d'Huygens en 1678, ou expérience des rhomboèdres croisés, aucun fait nouveau n'était venu s'ajouter à ceux déjà connus sur la polarimétrie, lorsqu'en 1811, Arago, en étudiant l'action de la lumière polarisée sur les lames cristallines, reconnut qu'une lame de quartz taillée perpendiculairement à son axe cristallographique, agit, sur les rayons lumineux polarisés qui la traversent, d'une manière spéciale et toute différente de la plupart des autres substances. Ces rayons, à l'émersion, sont encore polarisés mais non plus dans le même plan qu'avant leur passage dans le quartz. C'est à ce changement, à cette rotation du plan primitif de polarisation, qu'Arago donna le nom de polarisation rotatoire, et les lois en furent établies par Biot à la suite de nombreuses expériences poursuivies avec la plus grande persévérance.

En 1815, Biot continuant ses essais, découvrit, d'une manière toute fortuite, la polarisation rotatoire dans les liquides. Il reconnut que l'essence de térébenthine agit absolument comme une lame de quartz perpendiculaire à l'axe. D'ailleurs, il ne tarda pas à découvrir que d'au-

tres liquides, appartenant surtout à la classe des essences, jouissent de la même propriété. Il fallut donc admettre qu'il existe des liquides qui agissent sur la lumière polarisée de la même façon qu'une lame cristalline.

Biot reconnut encore que les mélanges de liquides conservent leur pouvoir rotatoire lorsqu'ils n'exercent pas d'action chimique l'un sur l'autre et qu'il en est de même lorsqu'on mélange un liquide actif et un autre inactif.

Aussi, utilisant cette découverte, a-t-il été conduit à rechercher le pouvoir rotatoire dans les substances organiques solides en les faisant dissoudre dans un liquide inactif quelconque. Ses expériences portèrent presque immédiatement sur le camphre dont il découvrit l'action remarquable et intense sur la lumière polarisée.

De 1815 à 1830, Biot fit de nombreux essais pour déterminer les lois suivant lesquelles le pouvoir rotatoire moléculaire s'exerce ; il opérait sur des substances organiques telles que sucre, gomme, qu'il dissolvait dans un liquide approprié inactif.

Dans ces circonstances, le pouvoir rotatoire évalué pour l'unité d'épaisseur et l'unité de poids de chaque substance active, se montrait toujours de même sens et de même intensité quelle que fût la proportion du dissolvant inactif qu'on lui associait. De sorte que les molécules actives semblaient seulement se disséminer parmi les inactives comme dans un espace libre sans en éprouver aucune action qui modifiât sensiblement leur faculté rotatoire. Le camphre fut considéré comme

se comportant de la même façon que les autres substances et Biot crut pouvoir établir des lois physiques générales et simples du phénomène.

Mais en étendant ses essais et en donnant plus de délicatesse à ses procédés d'observation, il ne tarda pas à reconnaître que deux substances, l'acide tartrique et le camphre, agissent d'une façon remarquable et tout-à-fait en dehors des lois qu'il avait établies. Il s'occupa alors de déterminer les variations du pouvoir rotatoire du camphre en employant comme dissolvant l'alcool ordinaire et l'acide acétique.

Biot fit connaître le résultat de ces essais en énonçant les lois suivantes :

1° Le pouvoir rotatoire moléculaire du camphre décroît à mesure qu'augmente la quantité d'alcool ou d'acide acétique dans laquelle on l'a dissous et il est égal pour une solution alcoolique et pour une longueur de 100 millimètres à $+ 47^{\circ},4$;

2° Le degré de concentration de l'acide dont on fait usage exerce aussi une action sur ce pouvoir rotatoire, l'influence étant d'autant plus grande que l'acide est plus concentré ;

3° Le pouvoir rotatoire augmente avec la température.

Pour expliquer l'action exercée par la dilution sur l'activité optique du camphre, le savant physicien admet qu'il se forme des combinaisons moléculaires entre la matière active et le dissolvant et que de nouvelles combinaisons de ce genre prennent naissance toutes les fois qu'on fait varier les proportions.

Après Biot, des observateurs assez nombreux se sont

occupés du même sujet et ont établi des formules mathématiques permettant d'obtenir le pouvoir rotatoire en tenant compte de l'influence de la dilution.

Arnsten reprenant les expériences de Biot les a confirmées et a montré que le pouvoir rotatoire s'élève avec le degré de réfrangibilité des rayons, avec une rapidité beaucoup plus grande que cela n'a été observé sur aucune autre substance.

Tuschmid, contrairement à Biot, admet que le pouvoir rotatoire est indépendant de la température.

L'étude d'un grand nombre de camphres droits ou gauches, d'origine différente, a conduit Haller à admettre que le pouvoir rotatoire moléculaire de produits purs, exempts de bornéols et d'isomères de rotation inverse, est compris entre

$$+ 42 \text{ et } + 43^{\circ}$$

pour des solutions alcooliques renfermant 1 molécule par litre, et à une température de 16 à 18°.

Montgolfier donne les deux formules suivantes comme représentant le pouvoir rotatoire du camphre dans l'alcool et le benzène :

$$\text{Dans l'alcool } \alpha_D = 51^{\circ} - 11,75 e$$

$$\text{Dans le benzène } \alpha_D = 52^{\circ},1 - 12,6 e$$

e exprimant la proportion relative du dissolvant pour 1 partie de solution.

En résolvant ces deux équations pour une solution à 20 % ($e = 0,80$) on trouve pour le pouvoir rotatoire du camphre :

$$\text{Dans l'alcool } \alpha_D = + 41^{\circ},6$$

$$\text{Dans le benzène } \alpha_D = + 42^{\circ}$$

Landolt a de son côté démontré que le pouvoir rotatoire augmente avec la concentration de la solution, mais d'une quantité qui varie avec la nature du dissolvant.

Les expressions suivantes permettent de calculer le pouvoir rotatoire dans divers liquides et dans divers états de concentrations.

Pouvoir rotatoire :

Dans l'acide acétique : $\alpha_D = 55^{\circ},49 - 0,1372 q$;

Dans l'éther acétique : $\alpha_D = 55^{\circ},15 - 0,04383 q$;

Dans la benzine : $\alpha_D = 55^{\circ},21 - 0,1630 q$;

Dans l'alcool éthylique : $\alpha_D = 54^{\circ},30 - 0,1614 q + 0,000369 q^2$.

(q représente le poids du dissolvant pour 100 de solution).

En appliquant ces formules à une solution à 20 % on obtient les chiffres suivants :

Pouvoir rotatoire :

Dans l'acide acétique = 44,51 ;

Dans l'éther acétique = 51,65 ;

Dans la benzine = 42,17 ;

Dans l'alcool éthylique = 43,75.

Landolt a donné les formules suivantes dans lesquelles c exprime la concentration c'est-à-dire le nombre de grammes de substance active dans 100 c. c. de liqueur.

Dans l'alcool : $\alpha_D = 41,984 + 0,11824 c$

Dans la benzine : $\alpha_D = 39,185 + 0,17084 c$

ce qui donne pour une solution de 20 % :

Pouvoir rotatoire dans l'alcool = 44,35

Pouvoir rotatoire dans la benzine = 42,60

Fœster donne une autre formule pour la benzine :

$$\alpha_D = 39,755 + 0,17254 c$$

soit pour une solution à 20 % :

$$\text{Pouvoir rotatoire} = 43,20$$

Chabot a déterminé le pouvoir rotatoire du camphre dans des dissolutions d'huile d'olives, d'amandes douces et de graines. Il a constaté que les rotations produites par les solutions étaient sensiblement proportionnelles à leur richesse.

Dans l'huile d'olives, pouvoir rotatoire = 55° environ ;

Dans l'huile d'amandes, pouvoir rotatoire = 54 à 56° ;

Dans les huiles de graines, pouvoir rotatoire = 54°.

Il résulte encore de ses observations que, contrairement à ce que l'on avait observé dans les autres solutions de camphre, sa faculté rotatoire augmente à mesure que la dilution devient plus grande.

Le camphre gazeux est actif sur la lumière polarisée ; il en est de même du camphre fondu.

Quant au camphre cristallisé toutes les recherches faites sur lui et en particulier les expériences de Descloizeaux ont donné ce résultat tout-à-fait inattendu, qu'il est complètement inactif. On en a donné comme explication que, toutes les fois que la substance à examiner possède une structure cristalline, la réfraction ordinaire peut masquer complètement les effets dus à la propriété rotatoire.

CHAPITRE II

Calculs et procédés employés

POUR LA DÉTERMINATION DU POUVOIR ROTATOIRE

Toutes les substances actives sur la lumière polarisée ne doivent pas à une seule et même cause cette remarquable propriété. Il en est qui, comme le quartz, doivent leur pouvoir rotatoire au mode de groupement de leurs cristaux. Ainsi, le quartz, en perdant sa forme cristalline, perd sa propriété optique : les solutions de silice ne dévient pas le plan de la polarisation et il en est de même de certains autres corps, tels que le chlorate de soude qui, très actifs à l'état solide, perdent complètement leur pouvoir rotatoire quand ils sont fondus ou dissous.

A côté de ces substances, il en est d'autres et en très grand nombre qui, naturellement liquides, comme les essences, ou dissoutes dans un véhicule inactif, comme le sucre dans l'eau, exercent sur la lumière polarisée une action semblable à celle du quartz. Le pouvoir rotatoire de ces substances se manifestant en

dehors de tout phénomène de cristallisation, appartient évidemment à la molécule même du corps, c'est pourquoi on lui donne le nom de pouvoir rotatoire moléculaire.

Enfin, il y a des substances chez lesquelles le pouvoir rotatoire est dû tout à la fois à la structure de la molécule et à l'arrangement des cristaux. Le sulfate de strychnine est dans ce cas. Il agit sur la lumière polarisée à l'état cristallin comme à l'état de dissolution, mais dans le premier cas, le pouvoir rotatoire est beaucoup plus fort, l'action due à l'agrégation des molécules s'ajoutant à celle qui leur appartient à l'état isolé.

Le camphre n'agissant sur la lumière polarisée qu'à l'état de dissolution, sa faculté rotatoire est donc une propriété essentielle de sa molécule et n'appartient nullement à son mode de cristallisation.

Mais quelle que soit la cause des pouvoirs rotatoires des divers corps, il est nécessaire de les comparer et pour cela il faut établir une définition uniforme.

C'est Biot qui, le premier, l'a donnée ainsi que son expression mathématique.

Biot définit ainsi le pouvoir rotatoire moléculaire d'une substance : c'est la déviation qu'elle imprime au plan de polarisation de la lumière, lorsqu'elle agit sous l'épaisseur de un décimètre et lorsque sa densité est ramenée à l'unité par une modification convenable de la distance de ses molécules.

Ce savant a constaté que, quand une substance possède l'activité rotatoire, il y a toujours un rapport direct entre : 1° la déviation observée au polarimètre ; 2° l'épaisseur de la substance ; 3° sa densité, 4° son pou-

voir rotatoire. Il suit de là que si l'on représente ce pouvoir rotatoire par (α) , sa valeur peut être exprimée par la formule très simple :

$$(\alpha) = \frac{\alpha}{d l}$$

α étant la déviation angulaire que la substance active fait éprouver au plan du rayon polarisé ;

d la densité de cette substance ;

l la longueur en décimètres traversée par le rayon.

Telle est, en effet, la formule que l'on peut employer pour les milieux transparents qui se prêtent à une observation directe, tels que les essences, les sels cristallisables, etc.

Mais s'il s'agit d'une substance qu'on ne peut expérimenter qu'à l'état de dissolution, comme les sucres, les gommes, le camphre, les alcaloïdes, il est nécessaire de tenir compte de l'état particulier où elle se trouve et de modifier légèrement la formule qui exprime son pouvoir rotatoire.

Biot a observé que, lorsqu'un rayon de lumière polarisée traverse une substance active en dissolution dans un véhicule inactif, la déviation de son plan de polarisation est proportionnelle au nombre des molécules actives qu'il rencontre sur son chemin, ou, ce qui revient au même, au poids de la substance active contenue dans l'unité de ce volume, quelle que soit la distance à laquelle ces molécules se trouvent portées par l'action du dissolvant inactif.

Il faut donc modifier la formule de Biot et faire intervenir le poids de la substance active et le poids du dissolvant ou son volume.

La substance active après dissolution se trouve disséminée dans tout le liquide, elle occupe donc un volume nouveau qui est le volume total de la solution obtenue. Sa densité réelle se trouve donc modifiée.

Si l'on appelle :

V le volume total de dissolution ;

p le poids de substance active dissous dans ce volume ;

la nouvelle densité de la substance considérée comme occupant le volume total de la dissolution est :

$$\frac{p}{V}$$

En remplaçant dans la formule précédente

d par $\frac{p}{V}$ on a :

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot V}{p \cdot l}$$

Telle est la formule la plus simple qui représente le pouvoir rotatoire des substances actives en dissolution.

Ainsi, pour déterminer le pouvoir rotatoire du camphre comme de toute autre substance en dissolution, il faut connaître 4 facteurs : 1° le poids de la substance active, mis en œuvre ; 2° le volume total obtenu après dissolution ; 3° la déviation observée au polarimètre, 4° la longueur du tube d'observation. Nous allons examiner comment on obtient ces différents nombres.

1° PESÉE DE LA SUBSTANCE ACTIVE

Pour obtenir le poids du camphre employé, nous avons toujours agi de la façon suivante : le camphre, préalablement examiné pour vérifier sa pureté, était

râpé et maintenu quelque temps à l'étuve pour chasser toute trace d'humidité. La pesée se faisait ensuite dans un flacon taré et bouché et l'on obtenait, à 1/10^e de milligramme près et par double pesée, le poids du camphre mis en œuvre.

2° DISSOLUTION

Pour effectuer la dissolution, on versait le dissolvant directement dans le flacon ayant servi à la pesée, puis dès que le camphre était dissous, le liquide était versé dans des ballons jaugés.

Comme la plupart des dissolvants que nous devions employer étaient assez rares et que nous n'en disposions souvent que de faibles quantités, nous avons cherché un procédé qui nous permît d'opérer avec aussi peu que possible de liquide.

Pour chaque dissolvant nous avons préparé 4 solutions de différentes concentrations :

$$1\ \% - 5\ \% - 10\ \% - 20\ \%$$

afin de vérifier l'influence de la dilution sur le pouvoir rotatoire.

Si nous n'avons pas expérimenté de solutions au-dessous de 1 %, c'est que les résultats sont peu précis, une très faible erreur dans l'observation polarimétrique ayant dans ce cas une très grosse influence sur le pouvoir rotatoire.

Pour préparer ces solutions, nous avons opéré de deux façons différentes, suivant que le dissolvant était plus ou moins abondant.

Pour les substances communes, telles que l'alcool, la benzine, le toluène, etc., on opérait ainsi :

On pesait dans un flacon taré 10 gr. de camphre râpé et sec, qui étaient dissous avec toutes les précautions voulues dans 50 c. c. du dissolvant convenable mesuré à l'aide d'un ballon jaugé de 50 c. c. dont on avait au préalable vérifié exactement le volume. On avait ainsi une solution à 20 %.

Une partie de cette liqueur servait à préparer les solutions plus étendues.

Pour cela, on introduisait la solution à 20 % dans une burette de Mohr, de petit diamètre, puis disposant à côté 3 ballons d'environ 50 c. c., secs, étiquetés et munis de bons bouchons de liège, on y faisait couler :

Dans le 1°	15 c. c. de la solution à 20 % ;
id. 2°	7,5 id. id.
id. 3°	1,5 id. id.

Les ballons étaient bouchés ; puis la burette de Mohr, nettoyée et séchée minutieusement était remplie du dissolvant sur lequel on expérimentait. On le distribuait alors dans les ballons contenant déjà de la solution à 20 % :

Dans le 1°	15 c. c.
id. 2°	22,5
id. 3°	28,5

En résumé, on avait donc préparé :

50 c. c. solution à 20 % ;
 30 c. c. sol. 10 % avec 15 c. c. sol. 20 % et 15 c. c. de dissolvant ;
 30 id. 5 % 7,5 id. 22,5 id.
 30 id. 1 % 1,5 id. 28,5 id.
 ce qui exige 116 c. c. de dissolvant.

Ces 4 solutions obtenues en même temps, se trouvaient donc dans les mêmes conditions et à la même température. On les introduisait dans 4 tubes polarimétriques de 2 décimètres et après un instant de repos nous procédions à l'examen optique.

Les conditions d'expérimentation étaient donc les mêmes pour ces tubes, ainsi que la température et nous avions alors des chiffres parfaitement comparables.

Un deuxième examen optique était effectué après 1/2 heure, un troisième après 6 heures, pour se rendre compte du changement que pouvait éprouver le pouvoir rotatoire avec le temps.

Le procédé que nous venons d'exposer a l'avantage d'être rapide et de permettre de faire tous les essais en même temps et dans les mêmes conditions, mais il exige une certaine quantité de liquide, aussi ne peut-il pas s'employer lorsqu'on ne dispose que d'un faible volume de dissolvant. Nous avons dû, dans ce dernier cas, recourir à un autre procédé.

4 gr. de camphre sec sont traités par quelques c. c. du liquide approprié ; on verse la solution dans un ballon jaugé de 20 c. c. préalablement vérifié et on complète jusqu'au trait de jauge avec le dissolvant.

On obtient ainsi une solution titrée à 20 % avec laquelle on remplit le tube polarimétrique : les 20 c. c. suffisent. On fait alors une première observation au polarimètre et une seconde après une 1/2 heure.

On prélève ensuite, à l'aide d'une pipette graduée, 10 c. c. du liquide qui remplit le tube et on les verse dans un petit ballon, puis on y ajoute 10 c. c. du dissolvant. On obtient ainsi 20 c. c. d'une nouvelle solution

de moitié moins concentrée que la première, c'est-à-dire une solution à 10 % que l'on observe au polarimètre de suite et après une 1/2 heure.

On pourra ensuite, en étendant cette solution comme nous l'avons dit, obtenir d'autres solutions à 5 %, puis à 1 % dont on fera l'examen optique.

En résumé, dans ce procédé on prépare :

20 c. c. solution 20 % ;

20 c. c. sol. 10 % avec 10 c. c. sol. 20 % et 10 c. c. de dissolvant :

20 id. 5 % 10 id. 10 % et 10 id.

20 id. 1 % 2 id. 5 % et 18 id.

ce qui exige seulement 58 c. c. de dissolvant.

La solubilité du camphre dans les divers liquides que nous avons employés est très grande et nous avons toujours obtenu une dissolution complète en traitant une partie de camphre par deux parties de liquide.

3^e EXAMEN POLARIMÉTRIQUE

Le polarimètre dont nous nous sommes servi est celui de Laurent que nous n'avons pas à décrire ici, pas plus que la manière de s'en servir ; nous donnerons seulement quelques renseignements supplémentaires.

Il arrive souvent que le liquide à examiner au polarimètre est trouble. Or, on ne peut songer à le filtrer, surtout si le dissolvant est le chloroforme ou l'éther, car l'évaporation amènerait la concentration de la solution et la perte d'une certaine quantité de substance active si celle-ci est volatile. Il suffit dans ce cas de laisser le tube dans une position horizontale pendant quelques

minutes ; alors le liquide s'éclaircit, les parcelles en suspension se déposent sur les parois du tube, le mélange devient plus homogène et l'observation se fait ensuite avec une très grande facilité.

On peut avoir à déterminer le pouvoir rotatoire à des températures différentes il faut donc connaître un dispositif permettant de maintenir le liquide contenu dans le tube à une température invariable et connue pendant le temps nécessaire à l'observation.

On peut agir ainsi : on fait une opération préliminaire qui consiste à porter une certaine quantité de liquide à une température supérieure à celle que l'on veut obtenir. On verse ce liquide dans le tube et on prend exactement l'heure et la température à l'aide d'un thermomètre très sensible et à degrés très étendus ; puis, toutes les dix secondes on note les nouvelles températures jusqu'à ce que le liquide ait atteint la température ambiante. On a ainsi le moyen de construire une courbe en portant sur l'abscisse les températures successives observées et sur l'ordonnée des divisions égales correspondant aux secondes.

On peut donc, à l'aide de cette courbe, savoir exactement le nombre de secondes qu'il faut attendre, pour que le liquide préalablement porté à une température connue et enfermé dans le tube, se soit refroidi jusqu'au degré voulu. Lorsque ce temps s'est écoulé on observe alors rapidement la déviation.

On peut opérer plus simplement. On prend une caisse rectangulaire métallique, d'environ 0^m25 de long, dont les faces supérieure et inférieure se soulèvent en forme de couvercles et dont les deux faces parallèles,

antérieure et postérieure, sont pourvues d'une forte échancrure arrondie, d'un diamètre égal environ à celui de la gouttière polarimétrique.

On peut, à l'aide de cette caisse fonctionnant comme une étuve à air chaud, entourer complètement la gouttière du polarimètre et le tube qu'elle contient. On garnit la partie inférieure de la caisse d'une couche de sable et on chauffe doucement. Un thermomètre qui pénètre par la face supérieure donne la température. On peut ainsi, sans rien modifier faire plusieurs lectures polarimétriques et à diverses températures.

Ce qui est surtout important dans l'examen polarimétrique c'est l'observation de la déviation.

Pour obtenir aussi exactement que possible cette déviation, nous croyons que le moyen le plus rapide consiste à faire 3 lectures : une première dès que le tube est sur l'appareil, en ramenant rapidement les deux teintes à l'identité; une deuxième en arrivant à l'uniformité de couleur par une diminution lente de la teinte foncée; la troisième en dépassant le point voulu, puis revenant lentement à l'identité de couleur. Ensuite on prend la moyenne des trois lectures.

Un plus grand nombre d'observations ne donnerait pas un résultat plus exact, car l'œil, se fatiguant vite, arrive bientôt à des nombres tout différents des premiers.

La longueur du tube d'observation étant de 2 décimètres, c'est donc le nombre 2 que représentera pour nous la lettre l dans la formule établie précédemment.

En suivant les indications que nous avons données, on connaît très exactement les 4 facteurs nécessaires

pour utiliser la formule de Biot. Pourtant, avant d'inscrire dans cette formule la déviation optique, il faut lui faire subir une légère transformation. Cette déviation est lue sur l'appareil en degrés et minutes, il est donc absolument nécessaire de transformer les minutes en fractions décimales de degré pour qu'on puisse leur appliquer les règles du calcul décimal. Cette transformation est facile: 60 minutes valent 1° , une minute vaut $1/60^\circ$ de degré. Il suffit donc de multiplier ce rapport par le nombre de minutes et de l'ajouter aux degrés. Le nouveau nombre ainsi obtenu peut alors remplacer α dans la formule.

Quelle que soit la précision que l'on mette à effectuer les différentes opérations ayant pour but la détermination du pouvoir rotatoire, il n'est pas possible de considérer le chiffre obtenu comme absolument exact. C'est qu'en effet on peut très bien faire varier de une minute la déviation imprimée au plan de polarisation sans que l'œil le plus sensible et le mieux exercé puisse saisir une différence entre les teintes des deux demi-cercles. Aussi nous a-t-il semblé intéressant de savoir dans quelle proportion le pouvoir rotatoire pourrait être modifié, par suite d'une erreur de une minute dans la déviation et par conséquent quel est le degré d'approximation des résultats obtenus au polarimètre.

Il est facile de s'en rendre compte à l'aide d'une simple équation algébrique.

Appelons α le nombre de degrés représentant la déviation exacte qu'une certaine substance produit au polarimètre et supposons que l'observateur ait commis une erreur de 1 minute, par suite le chiffre lu sera $\alpha + 1$

minute, soit, en réduisant la minute en fraction décimale de degré :

$$a + \frac{1}{60}$$

Calculons le pouvoir rotatoire dans les deux cas et faisons la différence.

$$\text{Dans le 1}^{\text{er}} \text{ cas (déviati} \text{on exacte) p. r.} = \frac{a \times V}{p \ l}$$

$$\text{Dans le 2}^{\text{e}} \text{ cas (erreur de 1 minute) p. r.} = \frac{\left(a + \frac{1}{60}\right) V}{p \ l}$$

La différence égale :

$$\frac{\left(a + \frac{1}{60}\right) V - a V}{p \times l} = \frac{V}{60 \times p \times l} = \frac{1}{60 \times l} \times \frac{V}{p} \quad (1)$$

Examinons maintenant dans quel sens peut varier cette formule.

Le rapport $\frac{1}{60 \times l}$ est invariable, donc la formule varie avec le rapport $\frac{V}{p}$

Ce rapport est d'autant plus grand, que p est plus petit comparé à V , et d'autant plus petit que p est plus grand. C'est donc dire que la différence ou, ce qui revient au même, l'erreur commise sur le pouvoir rotatoire est d'autant plus grande que le poids de la substance active est plus petit par rapport au volume, c'est-à-dire, que la solution est plus étendue, que cette erreur est d'autant moindre que la solution est plus concentrée.

Nous pouvons appliquer la formule (1) à des solutions de titre connu, afin de se rendre compte par des chiffres de l'erreur que l'on peut commettre selon la concentration.

Pour une solution à 20 % la formule (1) donne comme erreur :

$$\frac{1}{60 \times 2} \times \frac{100}{20} = \frac{1}{24} \text{ de degré, soit } 0^{\circ} 0416$$

Pour une solution à 10 % :

$$\text{l'erreur sur le p. r.} = \frac{1}{12} \text{ de degré} = 0^{\circ} 0833$$

Pour une solution à 5 % :

$$\text{l'erreur sur le p. r.} = \frac{1}{6} \text{ de degré} = 0^{\circ} 166$$

Pour une solution à 1 % :

$$\text{l'erreur sur le p. r.} = \frac{5}{6} \text{ de degré} = 0^{\circ} 833$$

Ainsi, pour une erreur de une minute en plus ou en moins dans la déviation, le pouvoir rotatoire, déterminé dans une solution à 1 %, se trouve modifié de près de 1°. Donc, pour les solutions faibles les résultats polarimétriques les plus précis ne sont obtenus qu'à 1° près.

On peut montrer sous une forme mathématique plus plus frappante encore, combien l'erreur commise dans l'observation de la déviation polarimétrique peut avoir d'influence sur le calcul du pouvoir rotatoire, suivant la concentration plus ou moins grande de la solution.

Soit a la déviation exacte, y , l'erreur en minutes et transformée en fraction de degré ; la déviation observée est donc :

$$(a + y)$$

Calculons le pouvoir rotatoire dans les deux cas et pour une solution à 20 %.

$$\text{Dans le 1}^{\text{er}} \text{ cas (déviation exacte) pr.} = \frac{a \times 100}{20 \times 2}$$

$$\text{Dans le 2}^{\text{e}} \text{ cas (erreur de } y) \text{ pr.} = \frac{(a + y) \times 100}{20 \times 2}$$

$$\text{La différence est } \frac{y \times 100}{20 \times 2} = 2,5 y$$

Donc, avec une solution à 20 ‰, l'erreur commise dans la détermination de la déviation se retrouve multipliée par 2,5 dans le nombre exprimant le pouvoir rotatoire :

Avec une solution à 10 ‰ : la différence = 5 *y*

Avec une solution à 5 ‰ : la différence = 10 *y*

Avec une solution à 1 ‰ : la différence = 50 *y*

Prenons un exemple. Supposons une erreur de 2 minutes en plus dans la déviation pour une solution à 1 ‰. 2 minutes transformées en fraction de degré = 0°,0333, par conséquent, en appliquant ce que nous venons d'établir, le pouvoir rotatoire se trouvera augmenté de :

$$0,0333 \times 50 = 1^{\circ} 665$$

A l'aide d'équations analogues aux précédentes, on pourrait montrer qu'une erreur très faible dans les pesées et surtout dans les volumes produit un changement sensible du pouvoir rotatoire.

Il est donc absolument nécessaire, si l'on veut obtenir des chiffres exacts, d'effectuer avec le plus grand soin toutes les opérations, de vérifier très exactement la graduation des appareils jaugés que l'on emploie et de préparer des solutions aussi concentrées que possible.

Toutes ces causes d'erreurs font que la question des pouvoirs rotatoires est encore fort embrouillée et que les chiffres donnés par divers observateurs pour une même substance sont souvent très variables. Cela tient sans doute aussi, à ce que les dissolvants employés et les

titres des solutions sont très différents ; or, il est certain que le degré de dilution exerce une influence considérable sur l'activité optique de beaucoup de corps.

Il faut donc nécessairement, en donnant le pouvoir rotatoire, indiquer le dissolvant et le titre de la solution. D'ailleurs ne pourrait-on pas accepter un titre uniforme et effectuer l'examen polarimétrique sur des solutions déci, centi, milli normales, c'est-à-dire contenant par litre le poids moléculaire en grammes de la substance active, ou une fraction décimale de ce poids moléculaire ?

CHAPITRE III

Des variations du pouvoir rotatoire du camphre

EN DISSOLUTION DANS LES HYDROCARBURES AROMATIQUES
DE LA SÉRIE $C^n H^{2n-6}$

La détermination du pouvoir rotatoire du camphre a presque toujours été faite dans l'alcool éthylique ; à peine quelques expérimentateurs ont-ils employé la benzine ou l'alcool méthylique.

Il pouvait donc être intéressant, puisque le dissolvant exerce une grande influence sur l'activité optique, d'utiliser des dissolvants nouveaux en employant successivement les différents termes d'une même série chimique.

Comme leur préparation est longue et délicate, et que, d'autre part, les usines industrielles étant pourvues d'appareils perfectionnés, sont souvent à même de livrer des produits plus purs que ceux qui sont préparés dans les laboratoires, nous nous les sommes procurés en nous adressant à une usine de premier ordre

s'occupant spécialement de produits chimiques purs. Mais malgré toutes les garanties que nous avons, nous avons tenu à vérifier par nous-mêmes leur pureté. Comme pour un grand nombre d'entre eux nous ne disposions que d'une faible quantité de liquide et que l'emploi de réactifs chimiques était impossible, nous nous sommes arrêté à un des caractères les plus distinctifs : le point d'ébullition. Nous avons donc pris, pour chaque dissolvant, la température d'ébullition, souvent même la densité, afin d'être bien certain de leur nature chimique.

Pour déterminer le point d'ébullition, on a utilisé soit la méthode classique, soit un tube recourbé en forme de baromètre à siphon et plongeant dans une solution saturée de chlorure de calcium qui bout à 180°

Nous avons dit que pour chaque dissolvant nous avons préparé 4 solutions différentes :

$$20\% - 10\% - 5\% - 1\%$$

afin d'établir l'influence de la concentration sur le pouvoir rotatoire.

Nous donnons pour chacune d'elles la déviation observée, la déviation rectifiée, c'est-à-dire après transformation des minutes en fraction de degré, condition indispensable au calcul, enfin le pouvoir rotatoire qui en découle.

Toutes nos expériences ont été faites entre 25° et 26° .

Les liquides sur lesquels ont d'abord porté nos expériences sont les hydrocarbures de la série aromatique $C^n H^{2n-6}$. Nous allons donc examiner successivement l'action des divers termes de cette série sur le pouvoir rotatoire du camphre.

BENZINE C⁶ H⁶

Les différents expérimentateurs qui se sont occupés de déterminer le Pouvoir rotatoire du camphre dans la benzine, sont arrivés à des chiffres très voisins.

Montgolfier donne comme résultat de ses essais + 42°

Landolt — 42,°60

Foester — 43,20

D'autres observateurs — 42,17

Nous avons employé de la benzine pure cristallisable de densité 0,85 et bouillant à 80°5.

Nos essais nous ont donné les chiffres suivants :

Dans solution à 20 % :

Déviatiou lue = 16°,54'

Déviatiou rectifiée = 16,90

$$\text{POUVOIR ROTATOIRE} = \frac{16,90 \times 100}{2 \times 20} = 42,25$$

Dans solution à 10 % :

Déviatiou lue = 8°,10'

Déviatiou rectifiée = 8,166

POUVOIR ROTATOIRE = 40.83

Dans solution à 5 % :

Déviatiou lue = 3°,54'

Déviatiou rectifiée = 3,90

POUVOIR ROTATOIRE = 39

Dans solution à 1 % :

Déviatiou lue = 44'

Déviatiou rectifiée = 0,73

POUVOIR ROTATOIRE = 36,50

RÉSUMÉ

Dans solution 20 % : Pouvoir rotatoire = 42,25

id. 10 % : id. = 40,83

id. 5 % : id. = 39

id. 1 % : id. = 36,50

Ces chiffres sont ceux qu'a donnés l'observation faite quelques minutes après la dissolution. Le deuxième essai après une demi-heure et le troisième après 6 heures, n'ont rien changé à ces nombres. Le pouvoir rotatoire du camphre dans la benzine ne subit donc pas de modifications avec le temps.

L'abaissement ou l'élévation de température agissent d'une manière spéciale.

Si l'on refroidit ou si l'on chauffe lentement les solutions et de quelques degrés seulement, la déviation reste la même : ainsi, entre 20 et 26°, le pouvoir rotatoire ne change pas. Mais si l'élévation de température est brusque, la déviation augmente rapidement : ainsi nous avons porté la solution à 10 % rapidement de 25 à 35° environ, en passant le tube au-dessus d'une flamme, nous l'avons laissé refroidir jusqu'à 30° et la déviation qui était de 8°10' à 25° était à ce moment 8°36' correspondant à un pouvoir rotatoire de 42,915. Mais à mesure que la température s'abaissait, la déviation diminuait jusqu'à atteindre le chiffre primitif.

Il y a peut-être là, comme nous le verrons plus loin, une explication de la différence d'opinions de deux physiciens relativement à l'action de la température sur le pouvoir rotatoire du camphre. Enfin, on remarquera que le pouvoir rotatoire est d'autant plus élevé que la solution est plus concentrée. Biot, en employant l'alcool comme dissolvant, avait déjà obtenu le même résultat.

TOLUÈNE C⁷ H⁸

Point d'ébullition 110° — Densité 0,882

L'examen polarimétrique a donné les résultats suivants :

Dans solution à 20 % :

Déviati^{on} lue = 17°,42'

Déviati^{on} rectifiée = 17,70

POUVOIR ROTATOIRE = 44,25

Dans solution à 10 % :

Déviati^{on} lue = 8°,34'

Déviati^{on} rectifiée = 8,566

POUVOIR ROTATOIRE = 42,83

Dans solution à 5 % :

Déviati^{on} lue = 4°,8'

Déviati^{on} rectifiée = 4,133

POUVOIR ROTATOIRE = 41,33

Dans solution à 1 % :

Déviati^{on} lue = 46'

Déviati^{on} rectifiée = 0.766

POUVOIR ROTATOIRE = 38,30

RÉSUMÉ

Dans solution 20 % : Pouvoir rotatoire = 44,25

id. 10 % : id. = 42,83

id. 5 % : id. = 41,33

id. 1 % : id. = 38,30

Là encore le pouvoir rotatoire est d'autant plus fort que la solution est plus concentrée et il est plus élevé qu'avec la benzine de 2° environ, ce qui est important à noter, car nous allons trouver une élévation progressive du pouvoir rotatoire à mesure que nous allons avancer dans la série benzénique.

Les observations effectuées après une demi-heure et 6 heures n'ont fait que confirmer les chiffres obtenus. D'ailleurs dans les termes de cette série nous retrouvons ce caractère constant, que le pouvoir rotatoire ne subit aucune modification avec le temps.

Nous pourrions répéter pour le toluène ce que nous avons dit pour la benzine à propos de l'action de la chaleur. Une élévation brusque de température augmente le pouvoir rotatoire, qui diminue ensuite rapidement pour revenir au nombre primitif.

Puisque les mêmes résultats se trouvent pour tous les autres termes de la série, nous donnerons sans commentaires les chiffres obtenus.

Les mélanges en proportions variables de benzine et de toluène ont donné des pouvoirs rotatoires compris entre ceux de la benzine et du toluène.

XYLÈNE C⁸ H¹⁰

Point d'ébullition 130°

Nous avons employé d'abord le xylène commercial, mélange de plusieurs hydrocarbures aromatiques, parmi lesquels dominent les divers xylènes isomériques.

Dans solution à 20 % :

Déviatiou lue = 18°,22'

Déviatiou rectifiée = 18,366

POUVOIR ROTATOIRE = 45,915

Dans solution à 10 % :

Déviatiou lue = 8°,54'

Déviatiou rectifiée = 8,90

POUVOIR ROTATOIRE = 44,50

Dans solution à 5 % :

Déviatiou lue = 4°,20'

Déviatiou rectifiée = 4,333

POUVOIR ROTATOIRE = 43,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiou lue = 50'

Déviatiou rectifiée = 0,833

POUVOIR ROTATOIRE = 41,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 45,915

id. 10 % : id. = 44,50

id. 5 % : id. = 43,33

id. 1 % : id. = 41,65

ORTHOXYLÈNE C⁸ H¹⁰ (1. 2)

Point d'ébullition 142°

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 18°,40'
Déviatiôn rectifiée = 18,66

POUVOIR ROTATOIRE = 46,66

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,9'
Déviatiôn rectifiée = 9,15

POUVOIR ROTATOIRE = 45,75

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,28'
Déviatiôn rectifiée = 4,433

POUVOIR ROTATOIRE = 44,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 51'
Déviatiôn rectifiée = 0,85

POUVOIR ROTATOIRE = 42,50

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 46,66

id. 10 % : id. = 45,75

id. 5 % : id. = 44,33

id. 1 % : id. = 42,50

MÉTAXYLÈNE C⁸ H¹⁰ (1, 3).

Point d'ébullition 137-138°

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 18°,38'
Déviatiôn rectifiée = 18,63

POUVOIR ROTATOIRE = 46,57

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,28'
Déviatiôn rectifiée = 9,133

POUVOIR ROTATOIRE = 45,66

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,28'
Déviatiôn rectifiée = 4,433

POUVOIR ROTATOIRE = 44,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 51'
Déviatiôn rectifiée = 0,85

POUVOIR ROTATOIRE = 42,50

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 46,57

id. 10 % : id. = 45,66

id. 5 % : id. = 44,33

id. 1 % : id. = 42,50

MÉSITYLÈNE C⁹ H¹² (1. 3. 5.).

Point d'ébullition 163°

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 19°,36

Déviatiôn rectifiée = 19,60

POUVOIR ROTATOIRE = 49

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°40'

Déviatiôn rectifiée = 9,666

POUVOIR ROTATOIRE = 48,33

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,44'

Déviatiôn rectifiée = 4,733

POUVOIR ROTATOIRE = 47,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 54'

Déviatiôn rectifiée = 0,90

POUVOIR ROTATOIRE = 45

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 49

id. 10 % : id. = 48,33

id. 5 % : id. = 47,33

id. 1 % : id. = 45

CUMÈNE C⁹ H¹² (ou Isopropylbenzine)

Point d'ébullition 152° — Densité 0,879

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 19°,36'

Déviatiôn rectifiée = 19,60

POUVOIR ROTATOIRE = 49°

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,40'

Déviatiôn rectifiée = 9,66

POUVOIR ROTATOIRE = 48,33

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,43'

Déviatiôn rectifiée = 4,716

POUVOIR ROTATOIRE = 47,16

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 54'

Déviatiôn rectifiée = 0,90

POUVOIR ROTATOIRE = 45

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 49°

id. 10 % : id. = 48,33

id. 5 % : id. = 47,16

id. 1 % : id. = 45

PSEUDO-CUMÈNE C⁹ H¹² (1. 3. 4.)

Point d'ébullition 169°,8

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 19°,34'
Déviatiôn rectifiée = 19,566

POUVOIR ROTATOIRE = 48,91

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,36'
Déviatiôn rectifiée = 9,60

POUVOIR ROTATOIRE = 48

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,44
Déviatiôn rectifiée = 4,733

POUVOIR ROTATOIRE = 47,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 53'
Déviatiôn rectifiée = 0,883

POUVOIR ROTATOIRE = 44,16

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 48,91

id. 10 % : id. = 48

id. 5 % : id. = 47,33

id. 1 % : id. = 44,16

PARACYMÈNE C¹⁰ H¹⁴

Dans solution à 20 % :

Déviatiou lue = 19°,59'

Déviatiou rectifiée = 19,983

POUVOIR ROTATOIRE = 49,96

Dans solution à 10 % :

Déviatiou lue = 9°,52'

Déviatiou rectifiée = 9,866

POUVOIR ROTATOIRE = 49,33

Dans solution à 5 % :

Déviatiou lue = 4°,52'

Déviatiou rectifiée = 4,866

POUVOIR ROTATOIRE = 48,66

Dans solution à 1 % :

Déviatiou lue = 56'

Déviatiou rectifiée = 0,934

POUVOIR ROTATOIRE = 46,70

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 49,96 soit 50°

id. 10 % : id. = 49,33

id. 5 % : id. = 48,66

id. 1 % : id. = 46,70

Si l'on jette un regard d'ensemble sur les divers résultats que nous venons de signaler, on constate que pour tous les termes de la série benzénique, employés

comme dissolvants, le pouvoir rotatoire du camphre varie avec le titre de la solution. Il est d'autant plus fort que la solution est plus riche en camphre.

En second lieu, le temps n'exerce aucune influence sur le pouvoir rotatoire ; quant à la température, une élévation brusque amène une augmentation sensible, mais momentanée, et l'on revient très vite au nombre primitif.

Enfin, et c'est là le point essentiel, le pouvoir rotatoire s'élève en même temps que le poids moléculaire du dissolvant et il est le même dans les divers isomères.

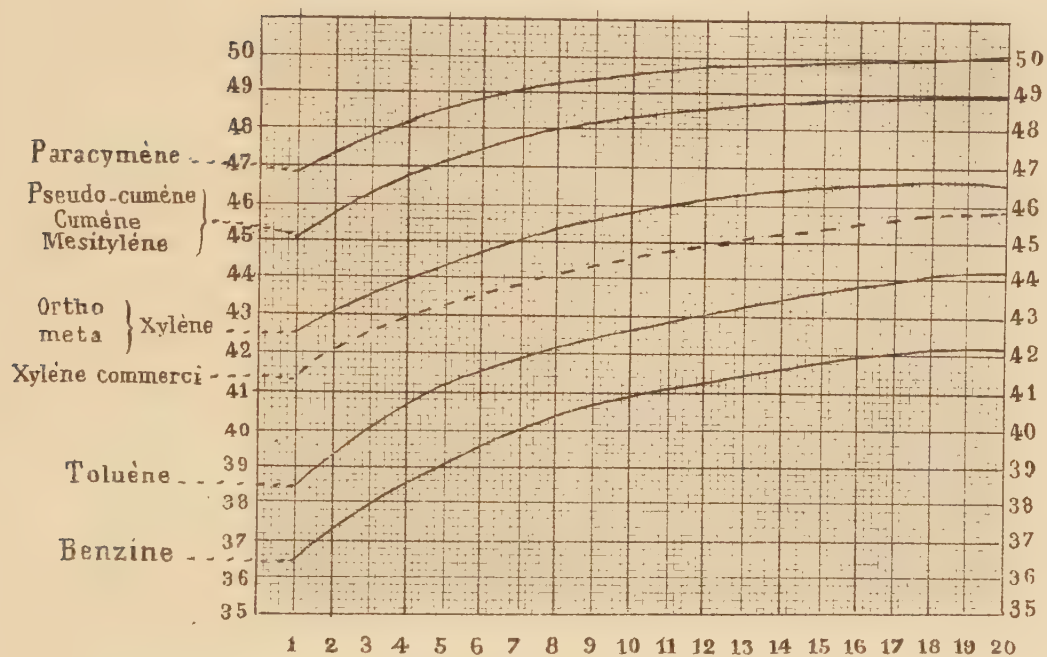
Pour mieux apprécier les résultats obtenus nous pouvons, utilisant les chiffres donnés précédemment, représenter par une courbe les variations du pouvoir rotatoire du camphre en solution dans chacun des termes de la série benzénique et réunir dans un même tableau ces différentes courbes.

Nous portons sur la ligne verticale les pouvoirs rotatoires et sur la ligne horizontale les divers poids de camphre contenus dans 100 c. c. de dissolvant.

La comparaison de ces courbes montre très nettement que le pouvoir rotatoire croît avec la concentration, d'abord assez rapidement quand le titre de la solution est peu élevé (de 1 à 5 %) ensuite lentement et presque régulièrement.

Elle montre aussi ce fait important que le pouvoir rotatoire augmente à mesure que le dissolvant est plus élevé dans la série ; en d'autres termes, il augmente en même temps que le poids moléculaire du dissolvant et d'une quantité presque proportionnelle à l'augmentation de ce poids moléculaire.

POUVOIRS ROTATOIRES DANS LA SÉRIE BENZÉNIQUE



Poids en grammes de camphre pour 100 c.c. de dissolvant .

CHAPITRE IV

Des variations du pouvoir rotatoire du camphre

DISSOUS DANS LES ALCOOLS MONOATOMIQUES
DE LA SÉRIE $C^n H^{2n+2} O$.

Les résultats obtenus dans la série benzénique demandaient une vérification et par suite une confirmation ; aussi avons-nous cherché si de pareils faits se reproduisaient, en employant comme dissolvants les termes d'une autre série chimique. Il était utile de savoir si ces résultats étaient la propriété de la série aromatique, ou s'ils appartenaient à une série homologue quelconque. C'est pourquoi nous avons choisi, dans la série grasse, les divers alcools monoatomiques en $C^n H^{2n+2} O$, pour en faire l'objet de nos expériences.

De même que pour les hydrocarbures aromatiques nous avons vérifié le point d'ébullition et la densité de tous les alcools que nous avons employés.

Trois essais ont été faits pour chaque dissolvant : un

de suite après la dissolution du camphre, un deuxième après une demi-heure, un troisième après 6 heures.

Nous devons dire que pour tous les termes, nous avons toujours obtenu des nombres identiques dans les trois essais et pour le même dissolvant.

De même que pour la série benzénique, nous donnerons la déviation lue et rectifiée et le pouvoir rotatoire correspondant aux quatre dilutions.

ALCOOL MÉTHYLIQUE C H⁴ O

Point d'ébullition 66° — Densité 0,798

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 16,°32'

Déviatiôn rectifiée = 16,532

POUVOIR ROTATOIRE = 41,332

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 8°,8'

Déviatiôn rectifiée = 8,13

POUVOIR ROTATOIRE = 40,66

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 3°,54'

Déviatiôn rectifiée = 3,90

POUVOIR ROTATOIRE = 39

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 44'

Déviatiôn rectifiée = 0,733

POUVOIR ROTATOIRE = 36,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 41,332

id. 10 % : id. = 40,66

id. 5 % : id. = 39

id. 1 % : id. = 36,65

ALCOOL ÉTHYLIQUE $C^2 H^6 O$.

La détermination du pouvoir rotatoire du camphre, en solution dans l'alcool éthylique a été l'objet de recherches assez nombreuses, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1^{er}; mais avec chaque observateur on trouve des nombres bien différents.

Biot, qui, le premier, fit des essais sur ce sujet, donna comme résultat $47^{\circ}, 4$.

Haller, dit que, pour une solution alcoolique contenant une molécule par litre, soit $15,2 \%$, le pouvoir rotatoire est compris entre 42 et 43° .

Montgolfier, indique $41^{\circ}, 6$ pour une solution à 20% .

Landolt, — $44^{\circ}, 35$ — — —

D'autres observateurs, des nombres variant entre 41 et 45° .

Pour expliquer ces différences il faut d'abord tenir compte du manque de précision des premiers appareils employés; en second lieu, de ce qu'un certain nombre d'expérimentateurs donnent un pouvoir rotatoire sans indiquer le titre de la solution examinée, ce qui est de première importance, puisque le pouvoir rotatoire varie souvent d'une forte quantité avec le degré de concentration du liquide.

L'alcool employé a pour densité 0,809 et pour point d'ébullition 78°,4.

Voici les chiffres que nous avons obtenus :

Dans solution à 20 % :

Déviatiou lue = 17°22'

Déviatiou rectifiée = 17,366

POUVOIR ROTATOIRE = 43,415

Dans solution à 10 % :

Déviatiou lue = 8°,30'

Déviatiou rectifiée = 8,50

POUVOIR ROTATOIRE = 42,50

Dans solution à 5 % :

Déviatiou lue = 4°,8'

Déviatiou rectifiée = 4,133

POUVOIR ROTATOIRE = 41,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiou lue = 46'

Déviatiou rectifiée = 0,766

POUVOIR ROTATOIRE = 38,30

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 43,415

id. 10 % : id. = 42,50

id. 5 % : id. = 41,33

id. 1 % : id. = 38,30

ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL $C^3 H^8 O$

Point d'ébullition $97^{\circ} 4$

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = $18^{\circ},6'$

Déviation rectifiée = $18,10$

POUVOIR ROTATOIRE = $45,25$

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = $8^{\circ},50$

Déviation rectifiée = $8,833$

POUVOIR ROTATOIRE = $44,16$

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = $4^{\circ},18'$

Déviation rectifiée = $4,30$

POUVOIR ROTATOIRE = 43

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = $48'$

Déviation rectifiée = $0,80$

POUVOIR ROTATOIRE = 40

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = $45,25$

id. 10 % : id. = $44,16$

id. 5 % : id. = 43

id. 1 % : id. = 40

ALCOOL ISOPROPYLIQUE C³ H⁸ O

Point d'ébullition 86°

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 18°,8'

Déviation rectifiée = 18.133

POUVOIR ROTATOIRE = 45,33

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 8°,48'

Déviation rectifiée = 8,80

POUVOIR ROTATOIRE = 44

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 4°,18'

Déviation rectifiée = 4°,30

POUVOIR ROTATOIRE = 43

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 48'

Déviation rectifiée = 0.80

POUVOIR ROTATOIRE = 40

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 45,33

id. 10 % : id. = 44

id. 5 % : id. = 43

id. 1 % : id. = 40

ALCOOL ISOBUTYLIQUE C⁴ H¹⁰ O.

Point d'ébullition 96°

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 18°,44'

Déviation rectifiée = 18,733

POUVOIR ROTATOIRE = 46,83

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 9°,10'

Déviation rectifiée = 9,166

POUVOIR ROTATOIRE 45,83

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 4°27'

Déviation rectifiée = 4,45

POUVOIR ROTATOIRE = 44,50

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 50'

Déviation rectifiée = 0,833

POUVOIR ROTATOIRE : 41,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 46,83

id. 10 % id. = 45,83

id. 5 % id. = 44,50

id. 1 % id. = 41,65

ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE

ou Trimethyl carbinol C^3H^9O .

Dans solution à 20 %

Déviatiou lue = $18^{\circ},42'$

Déviatiou rectifiée = 18,70

POUVOIR ROTATOIRE = 46,75

Dans solution à 10 % :

Déviatiou lue = $9^{\circ},11'$

Déviatiou rectifiée = 9,15

POUVOIR ROTATOIRE = 45,90

Dans solution à 5 % :

Déviatiou lue = $4^{\circ},26'$

Déviatiou rectifiée = 4,433

POUVOIR ROTATOIRE = 44,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiou lue = $50'$

Déviatiou rectifiée = 0,833

POUVOIR ROTATOIRE = 41,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 46,75

id. 10 % : id. = 45,90

id. 5 % : id. = 44,33

id. 1 % : id. = 41,65

ALCOOL ISOAMYLIQUE INACTIF $C^5H^{12}O$

Point d'ébullition 130° — Densité 0,824

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = $19^\circ,28'$
 Déviatiôn rectifiée = 19,466

POUVOIR ROTATOIRE = 48,66

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = $9^\circ,32'$
 Déviatiôn rectifiée = 9,533

POUVOIR ROTATOIRE = 47,665

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = $4^\circ,36'$
 Déviatiôn rectifiée = 4,60

POUVOIR ROTATOIRE = 46

Dans solution à 1 % :

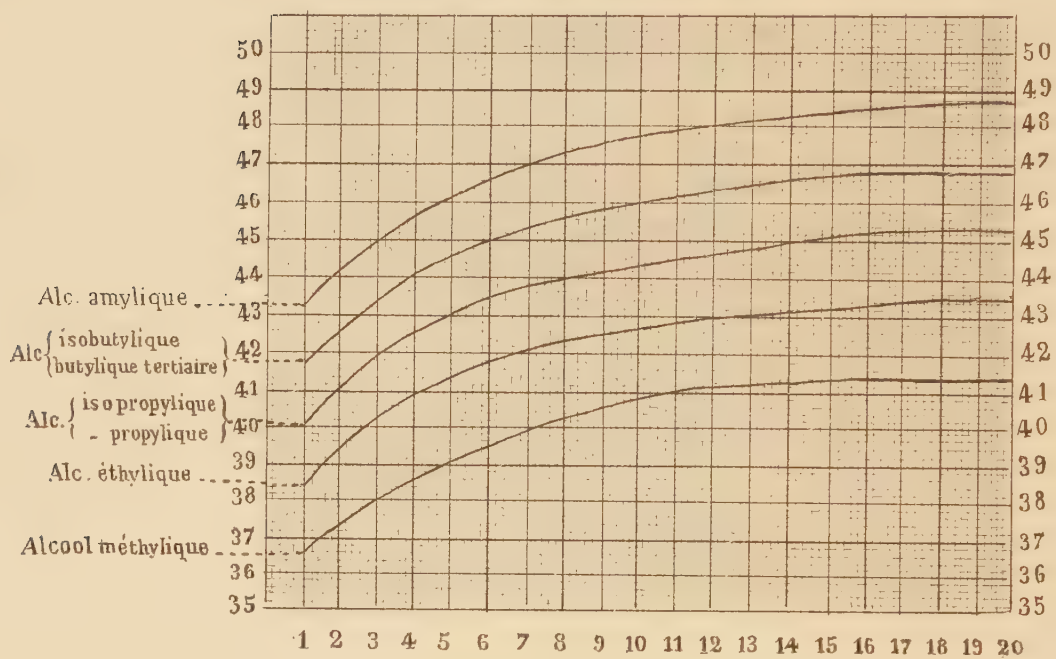
Déviatiôn lue = $52'$
 Déviatiôn rectifiée = 0,866

POUVOIR ROTATOIRE = 43,30

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % :				Pouvoir rotatoire = 48,66
id.	10 % :	id.		= 47,66
id.	5 % :	id.		= 46
id.	1 % :	id.		= 43,30

POUVOIRS ROTATOIRES DANS LA SÉRIE DES ALCOOLS. $C^nH^{2n+2}O$.



Poids en grammes de camphre dans 100 c.c. de dissolvant.

Si nous examinons d'une façon générale les chiffres obtenus dans la série des alcools, nous trouvons des résultats identiques à ceux qu'ont donnés les hydrocarbures aromatiques.

Afin de comparer plus aisément ces chiffres, nous pouvons représenter par une courbe les variations du pouvoir rotatoire du camphre pour chacun des dissolvants alcooliques que nous avons mentionnés et réunir toutes ces courbes dans un même tableau.

L'examen de ces courbes nous montre que les faits signalés à propos de la série benzénique se retrouvent ici avec les mêmes caractères.

On constate en effet que le pouvoir rotatoire augmente avec la richesse en camphre de la solution examinée; qu'il est indépendant du temps; qu'il ne varie pas entre 20 et 25° et qu'une élévation brusquée de température peut seule le faire varier momentanément, mais qu'il revient très vite à son point primitif.

On remarque encore que les courbes sont presque parallèles, ce qui indique que les variations sont les mêmes pour chaque dissolvant.

Enfin le pouvoir rotatoire est le même pour les divers isomères et il augmente en même temps que le poids moléculaire du dissolvant et d'une quantité que l'on peut presque considérer comme proportionnelle à l'augmentation de ce poids moléculaire, puisque les courbes sont à peu près équidistantes.

CHAPITRE V

Des variations du pouvoir rotatoire du camphre

EN SOLUTION DANS LES ACIDES GRAS MONOATOMIQUES
SATURÉS EN $C^n H^{2n} O^2$

Bien que les résultats tout à fait semblables obtenus avec la série benzénique et avec les divers alcools semblent indiquer d'une façon déjà très nette qu'il y a une relation certaine entre les divers pouvoirs rotatoires du camphre et le poids moléculaire des dissolvants d'une même série, nous avons voulu confirmer ces résultats en expérimentant sur de nouveaux dissolvants.

Nos expériences ont porté sur la série des acides gras monoatomiques saturés en $C^n H^{2n} O^2$ et à part l'acide acétique, nous ne croyons pas que les autres termes aient été employés jusqu'à présent.

De même que pour les dissolvants précédemment employés, nous avons vérifié les points de fusion ou d'ébullition et la densité, et nous avons fait pour chacun d'eux trois observations : de suite après la dissolution, après 1/2 heure et après 6 heures. Les 3 nombres ainsi obtenus ont toujours été identiques, montrant ainsi que le pouvoir rotatoire du camphre ne se modifie pas avec le temps.

ACIDE FORMIQUE $\text{CO}^2 \text{H}^2$

L'acide formique employé a pour densité 1,23 et bout à 104° :

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = $16^\circ,57'$

Déviation rectifiée = 16,96

POUVOIR ROTATOIRE = 42,40

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = $8^\circ,12'$

Déviation rectifiée = 8,20

POUVOIR ROTATOIRE = 41

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = $3^\circ,55'$

Déviation rectifiée = 3,92

POUVOIR ROTATOIRE = 39,20

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = $44'$

Déviation rectifiée = 0,733

POUVOIR ROTATOIRE = 36,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 42,40

id. 10 % : id. = 41

id. 5 % : id. = 39,20

id. 1 % : id. = 36,65

ACIDE ACÉTIQUE $C^2 H^4 O^2$

Densité : 1,063 — Point de fusion $16^{\circ},5$

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = $17^{\circ},48'$

Déviatiôn rectifiée = $17,80$

POUVOIR ROTATOIRE = $44,50$

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = $8^{\circ},41'$

Déviatiôn rectifiée = $8,68$

POUVOIR ROTATOIRE = $43,40$

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = $4^{\circ},11'$

Déviatiôn rectifiée = $4,18$

POUVOIR ROTATOIRE = $41,80$

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = $48'$

Déviatiôn rectifiée = $0,80$

POUVOIR ROTATOIRE = 40

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = $44,50$

id. 10 % : id. = $43,40$

id. 5 % : id. = $41,80$

id. 1 % : id. = 40

ACIDE BUTYRIQUE NORMAL $C^4H^8O^2$

Point d'ébullition $160^\circ - 161^\circ$

Dans solution à 20 % :

Déviation lue $= 19^\circ,34'$

Déviation rectifiée $= 19,56$

POUVOIR ROTATOIRE $= 48,91$

Dans solution à 10 % :

Déviation lue $= 9^\circ,31'$

Déviation rectifiée $= 9,52$

POUVOIR ROTATOIRE $= 47,60$

Dans solution à 5 % :

Déviation lue $= 4^\circ,37'$

Déviation rectifiée $= 4,62$

POUVOIR ROTATOIRE $= 46,20$

Dans solution à 1 % :

Déviation lue $= 53'$

Déviation rectifiée $= 0,884$

POUVOIR ROTATOIRE $= 44,20$

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire $= 48,91$

id. 10 % : id. $= 47,60$

id. 5 % : id. $= 46,20$

id. 1 % : id. $= 44,20$

ACIDE ISOBUTYRIQUE C⁴ H⁸ O²

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 19°,36
 Déviation rectifiée = 19,60

POUVOIR ROTATOIRE = 49

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 9°,30'
 Déviation rectifiée = 9,50

POUVOIR ROTATOIRE = 47,50

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 4°,38'
 Déviation rectifiée = 4,63

POUVOIR ROTATOIRE = 46,30

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 53'
 Déviation rectifiée = 0,884

POUVOIR ROTATOIRE = 44,20

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 49

id.	10 % :	id.	= 47,50
id.	5 % :	id.	= 46,30
id.	1 % :	id.	= 44,20

ACIDE VALÉRIANIQUE $C^3 H^{10} O^2$

Point d'ébullition 175°

Dans solution à 20 % :

Déviation lue $= 20^\circ,34'$
Déviation rectifiée $= 20,566$

POUVOIR ROTATOIRE $= 51,41$

Dans solution à 10 % :

Déviation lue $= 9^\circ,58'$
Déviation rectifiée $= 9,966$

POUVOIR ROTATOIRE $= 49,83$

Dans solution à 5 % :

Déviation lue $= 4^\circ,49'$
Déviation rectifiée $= 4,82$

POUVOIR ROTATOIRE $= 48,20$

Dans solution à 1 % :

Déviation lue $= 56'$
Déviation rectifiée $= 0,933$

POUVOIR ROTATOIRE $= 46,66$

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire $= 51,41$

id. 10 % : id. $= 49,83$

id. 5 % : id. $= 48,20$

id. 1 % : id. $= 46,66$

A l'aide des nombres trouvés dans la série des acides, établissons des courbes de variations.

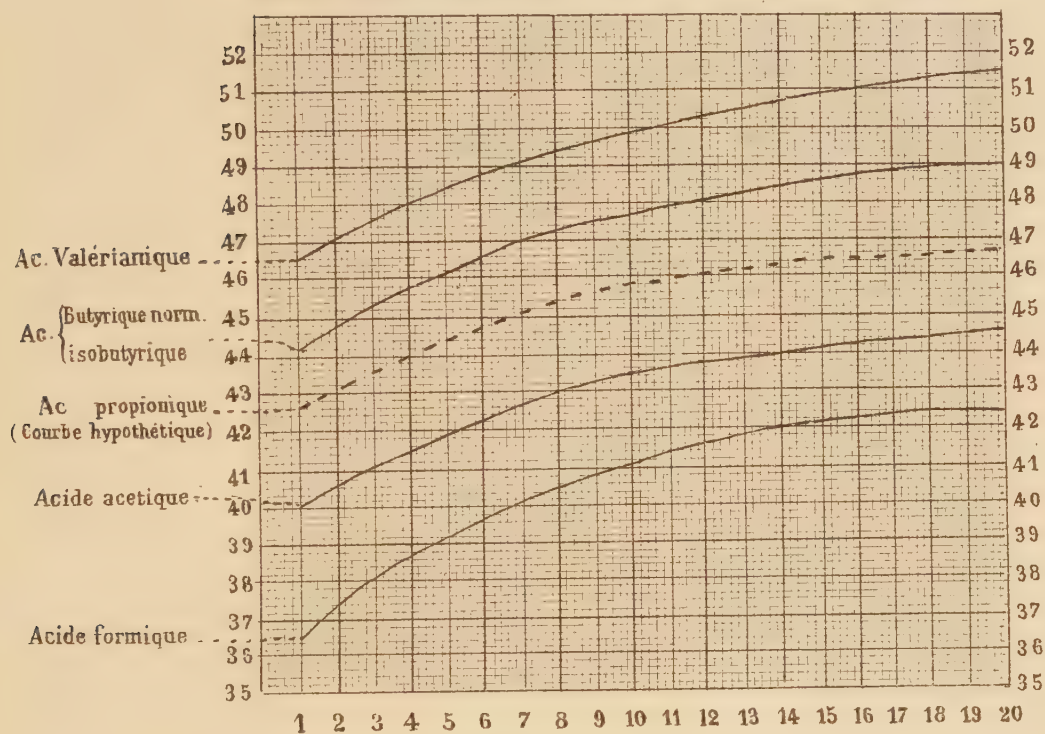
Nous voyons d'abord à l'inspection de ces lignes que l'espace compris entre la courbe de l'acide acétique et celle de l'acide butyrique, et dans lequel devrait se placer la courbe de l'acide propionique qui n'a pas été expérimenté, est double environ de l'espace compris entre les autres lignes.

Or, nous remarquerons que les poids moléculaires de l'acide acétique et de l'acide butyrique diffèrent de 2 CH_2 , tandis qu'ils ne diffèrent que de 1 CH_2 de l'acide formique à l'acide acétique. C'est donc dire que le pouvoir rotatoire s'est élevé proportionnellement à l'accroissement du poids moléculaire du dissolvant. Et si nous admettons ceci comme vrai, nous pouvons tracer une ligne hypothétique (indiquée par un pointillé sur le tableau des courbes), symétrique de la courbe de l'acide formique par rapport à celle de l'acide acétique et qui représentera la courbe de variations dans l'acide propionique. Or, à la simple inspection de la figure, on constate que cette ligne occupe, à peu de chose près, le milieu de l'espace compris entre les courbes qui l'enferment.

Nous trouvons donc encore dans cette série, comme dans les précédentes, que le pouvoir rotatoire du camphre croît en même temps que le poids moléculaire du dissolvant et d'une quantité sensiblement proportionnelle à l'accroissement de ce poids moléculaire.

L'examen des courbes nous montre encore, comme dans les séries précédentes, que le pouvoir rotatoire

POUVOIRS ROTATOIRES DANS LA SÉRIE DES ACIDES $C^n H^{2n} O_2$



Poids en grammes de camphre dans 100 c.c. de dissolvant .

varie de la même manière dans les divers termes de la série suivant la concentration puisque les courbes sont presque parallèles, et qu'il croît avec cette concentration.

Enfin, le pouvoir rotatoire est le même pour les deux acides butyriques isomériques.

CHAPITRE VI

Du pouvoir rotatoire du camphre

DANS QUELQUES ÉTHERS DE LA SÉRIE GRASSE

Après avoir constaté que le pouvoir rotatoire du camphre est en rapport avec le poids moléculaire du dissolvant dans la série des alcools et dans celle des acides, il était naturel de se demander si les éthers qui résultent de l'union de ces corps agissaient d'une façon particulière et indépendante ou suivant le mode d'action de leurs composants et duquel ils se rapprochaient le plus. Mais cette détermination est délicate avec les éthers, corps essentiellement volatils et il est difficile d'obtenir des solutions exactement titrées.

Pour ces diverses expériences, nous avons pesé le camphre non plus dans un flacon à part, mais directement dans le ballon gradué et toutes nos opérations ont été faites aussi rapidement que possible afin d'éviter l'évaporation du dissolvant.

Nous avons préparé, comme dans les essais précédents,

des solutions à 20 %, 10 %, 5 %, 1 %, pour étudier, l'influence de la concentration.

Nos expériences ont porté sur plusieurs séries d'éthers absolument purs : les éthers formiques, acétiques, butyriques et isovalériques, des alcools méthyllique, éthylique, propylique et isoamylique et nous avons vérifié leur identité par la détermination de leur point d'ébullition et de leur densité.

Il est évident que les résultats les plus exacts sont donnés par les solutions à 20 % qui subissent moins de manipulations que les autres.

Pour les éthers qui possèdent un pouvoir rotatoire tels que les isovalérates ou les éthers de l'alcool isoamylique, les chiffres que nous indiquons sont diminués de cette influence.

FORMIATE DE MÉTHYLE

Point d'ébullition 31-32° — Densité 0,992

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 18°,27'

Déviatiôn rectifiée = 18,45

POUVOIR ROTATOIRE = 46,12

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9° 8'

Déviatiôn rectifiée = 9,133

POUVOIR ROTATOIRE = 45,66

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,31'

Déviatiôn rectifiée = 4,516

POUVOIR ROTATOIRE = 45,16

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 50'

Déviatiôn rectifiée = 0,833

POUVOIR ROTATOIRE = 41,15

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 46,12

id. 10 % : id. = 45,66

id. 5 % : id. = 45,16

id. 1 % : id. = 41,15

FORMIATE D'ÉTHYLE

Point d'ébullition 54-55° — Densité 0,935

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 18°,58'
Déviatiôn rectifiée = 18,966

POUVOIR ROTATOIRE = 47,44

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,14'
Déviatiôn rectifiée = 9,233

POUVOIR ROTATOIRE = 46,165

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,32'
Déviatiôn rectifiée = 4,533

POUVOIR ROTATOIRE = 45,33

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 51'
Déviatiôn rectifiée = 0,850

POUVOIR ROTATOIRE = 42,50

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % :	Pouvoir rotatoire = 47,44
id. 10 % :	id. = 46,16
id. 5 % :	id. = 45,33
id. 1 % :	id. = 42,50

FORMIATE DE PROPYLE

Point d'ébullition 83° — Densité 0,918

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 19°,24'

Déviatiôn rectifiée = 19,40

POUVOIR ROTATOIRE = 48,50

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,30'

Déviatiôn rectifiée = 9,50

POUVOIR ROTATOIRE = 47,50

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,40'

Déviatiôn rectifiée = 4,666

POUVOIR ROTATOIRE = 46,66

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 52'

Déviatiôn rectifiée = 0,866

POUVOIR ROTATOIRE = 43,33

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 48,50

id. 10 % : id. = 47,50

id. 5 % : id. = 46,66

id. 1 % : id. = 43,33

FORMIATE D'ISOAMYLE

Point d'ébullition 121°

Cet éther dévie le plan de polarisation de 1°12' à droite.

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 20°,6

Déviation rectifiée = 20,10

POUVOIR ROTATOIRE = 50,25

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 9°,53'

Déviation rectifiée = 9,883

POUVOIR ROTATOIRE = 49,41

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 4°,52'

Déviation rectifiée = 4,866

POUVOIR ROTATOIRE = 48,66

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 56'

Déviation rectifiée = 0,933

POUVOIR ROTATOIRE = 46,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 50,25

id. 10 % : id. = 49,41

id. 5 % : id. = 48,66

id. 1 % : id. = 46,65

ACÉTATE DE MÉTHYLE

Point d'ébullition 56°,3 — Densité 0,932

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 19°,53'

Déviatiôn rectifiée = 19,883

POUVOIR ROTATOIRE = 49,71

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9° 44'

Déviatiôn rectifiée = 9,733

POUVOIR ROTATOIRE = 48,66

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,46'

Déviatiôn rectifiée = 4,766

POUVOIR ROTATOIRE = 47,66

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 55'

Déviatiôn rectifiée = 0,916

POUVOIR ROTATOIRE = 45,80

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 49,71

id. 10 % : id. = 48,66

id. 5 % : id. = 47,66

id. 1 % : id. = 45,80

ACÉTATE D'ÉTHYLE

Point d'ébullition 72°,7 — Densité 0,904

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 20°,15'

Déviatiôn rectifiée = 20, 25

POUVOIR ROTATOIRE = 50,62

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 9°,58'

Déviatiôn rectifiée = 9, 966

POUVOIR ROTATOIRE = 49, 83

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°,52'

Déviatiôn rectifiée = 4, 866

POUVOIR ROTATOIRE = 48, 66

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 58'

Déviatiôn rectifiée = 0, 966

POUVOIR ROTATOIRE = 48, 30

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 50, 62

id. 10 % : id. = 49, 83

id. 5 % : id. = 48, 66

id. 1 % : id. = 48, 30

ACÉTATE DE PROPYLE

Point d'ébullition 101 - 103° — Densité 0,910

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 20°.30'

Déviatiôn rectifiée = 20,50

POUVOIR ROTATOIRE = 51,25

Dans solution à 10 %

Déviatiôn lue = 10°.2'

Déviatiôn rectifiée = 10,033

POUVOIR ROTATOIRE = 50,16

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 4°.55'

Déviatiôn rectifiée = 4,916

POUVOIR ROTATOIRE = 49,16

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 58'

Déviatiôn rectifiée = 0,966

POUVOIR ROTATOIRE = 48,33

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 51,25

id. 10 % : id. = 50,16

id. 5 % : id. = 49,16

id. 1 % : id. = 48,33

ACÉTATE D'ISOAMYLE

Point d'ébullition 139-140° — Déviation polarimétrique 2°,48'

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 20°,54'

Déviation rectifiée = 20,90

POUVOIR ROTATOIRE = 52,25

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 10°,10'

Déviation rectifiée = 10,166

POUVOIR ROTATOIRE = 50,83

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 5°

Déviation rectifiée = 5

POUVOIR ROTATOIRE = 50

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 59'

Déviation rectifiée = 0,983

POUVOIR ROTATOIRE = 49,15

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 52,25

id. 10 % : id. = 50,83

id. 5 % : id. = 50

id. 1 % : id. = 49,15

BUTYRATE DE MÉTHYLE

Point d'ébullition 101-103°

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 20°,27'

Déviation rectifiée = 20,45

POUVOIR ROTATOIRE = 51,12

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 10°

Déviation rectifiée = 10

POUVOIR ROTATOIRE = 50

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 4°,54'

Déviation rectifiée = 4,90

POUVOIR ROTATOIRE = 49

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 58'

Déviation rectifiée = 0,966

POUVOIR ROTATOIRE = 48,33

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 51,12

id. " 10 % : " id. = 50

id. " 5 % : " id. = 49

id. " 1 % : " id. = 48,33

BUTYRATE D'ÉTHYLE

Point d'ébullition 121-122° — Densité 0,901

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 20°,43'

Déviation rectifiée = 20,716

POUVOIR ROTATOIRE = 51,79

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 10°,8'

Déviation rectifiée = 10,133

POUVOIR ROTATOIRE = 50,66

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 4°,57'

Déviation rectifiée = 4,95

POUVOIR ROTATOIRE = 49,50

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 58'

Déviation rectifiée = 0,966

POUVOIR ROTATOIRE = 48,33

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 51,79

id. 10 % : id. = 50,66

id. 5 % : id. = 49,50

id. 1 % : id. = 48,33

BUTYRATE DE PROPYLE

Point d'ébullition 143° — Densité 0,888

Dans solution à 20 % :

Déviatiôn lue = 20°,55'

Déviatiôn rectifiée = 20,916

POUVOIR ROTATOIRE = 52,29

Dans solution à 10 % :

Déviatiôn lue = 10°,17

Déviatiôn rectifiée = 10,283

POUVOIR ROTATOIRE 51,41

Dans solution à 5 % :

Déviatiôn lue = 5°,1'

Déviatiôn rectifiée = 5,016

POUVOIR ROTATOIRE = 50,16

Dans solution à 1 % :

Déviatiôn lue = 59'

Déviatiôn rectifiée = 0,983

POUVOIR ROTATOIRE = 49,15

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 52,29

id. 10 % : id. = 51,41

id. 5 % : id. = 50,16

id. 1 % : id. = 49,15

BUTYRATE D'ISOAMYLE

Point d'ébullition 178° — Déviation polarimétrique 2°40'

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 21°,22'
Déviation rectifiée = 21,366

POUVOIR ROTATOIRE = 53,41

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 10°,29'
Déviation rectifiée = 10,483

POUVOIR ROTATOIRE = 52,41

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 5°,7'
Déviation rectifiée = 5,116

POUVOIR ROTATOIRE = 51,16

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 1°
Déviation rectifiée = 1

POUVOIR ROTATOIRE = 50

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 53,41

id. 10 % : id. = 52,41

id. 5 % : id. = 51,16

id. 1 % : id. = 50

ISOVALÉRATE DE MÉTHYLE

Point d'ébullition 117° — Déviation au polarimètre $5^{\circ}, 10'$

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = $20^{\circ}, 41'$

Déviation rectifiée = 20,666

POUVOIR ROTATOIRE = 51,66

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = $10^{\circ} 8'$

Déviation rectifiée = 10,133

POUVOIR ROTATOIRE = 50,66

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = $4^{\circ} 56'$

Déviation rectifiée = 4,933

POUVOIR ROTATOIRE = 49,33

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = $58'$

Déviation rectifiée = 0,966

POUVOIR ROTATOIRE = 48,33

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 51,66

id. 10 % : id. = 50,66

id. 5 % : id. = 49,33

id. 1 % : id. = 48,33

ISOVALÉRATE D'ÉTHYLE

Point d'ébullition 132-134° — Déviation polarimétrique 8°,14'

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 20°,55'

Déviation rectifiée = 20,916

POUVOIR ROTATOIRE = 52,29

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 10°,14'

Déviation rectifiée = 10,233

POUVOIR ROTATOIRE = 51,16

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 5°

Déviation rectifiée = 5

POUVOIR ROTATOIRE = 50

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 59'

Déviation rectifiée = 0,983

POUVOIR ROTATOIRE = 49,15

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % : Pouvoir rotatoire = 52,29

id. 10 % : id. = 51,16

id. 5 % : id. = 50,

id. 1 % : id. = 49,15

ISOVALERATE D'ISOAMYLE

Point d'ébullition 190-192° — Déviation polarimétrique 8°,34'

Dans solution à 20 % :

Déviation lue = 21°,38'

Déviation rectifiée = 21,633

POUVOIR ROTATOIRE = 54,08

Dans solution à 10 % :

Déviation lue = 10°,40'

Déviation rectifiée = 10,66

POUVOIR ROTATOIRE = 53,33

Dans solution à 5 % :

Déviation lue = 5°,15'

Déviation rectifiée = 5,25

POUVOIR ROTATOIRE = 52,50

Dans solution à 1 % :

Déviation lue = 1°,2'

Déviation rectifiée = 1,033

POUVOIR ROTATOIRE = 51,65

RÉSUMÉ

Dans solution à 20 % :	Pouvoir rotatoire = 54,08
id. 10 % :	id. = 53,33
id. 5 % :	id. = 52,50
id. 1 % :	id. = 51,65

Nous avons résumé ces chiffres en établissant une seule courbe pour tous les éthers dérivés d'un même acide et en prenant le pouvoir rotatoire dans des solutions à 20 %.

En somme, la première courbe représente les rapports existant entre le pouvoir rotatoire du camphre dans les éthers étudiés de l'acide formique, formiate de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isoamyle et seulement pour des solutions à 20 %. La deuxième courbe représente les rapports du pouvoir rotatoire du camphre dans les divers acétates alcooliques pour des solutions à 20 %.

Les autres courbes représentent les variations dans les butyrates et les isovalérates alcooliques.

On peut déduire des résultats obtenus avec les éthers que là encore le pouvoir rotatoire du camphre augmente avec la concentration du dissolvant mais d'une quantité plus faible. Ainsi, tandis que pour les alcools et les acides le pouvoir rotatoire varie d'environ 5° entre les solutions à 1 % et à 20 % avec les éthers, la différence est en général de 3° sauf pour les formiates qui donnent 5° environ.

Le pouvoir rotatoire s'élève dans ces éthers, mais d'une faible quantité, en même temps que l'acide et que l'alcool d'où ils dérivent, c'est-à-dire que dans les divers formiates le pouvoir rotatoire du camphre est d'autant plus fort que le radical alcoolique contient plus de carbone; il en est de même pour les acétates, les butyrates, les isovalérates.

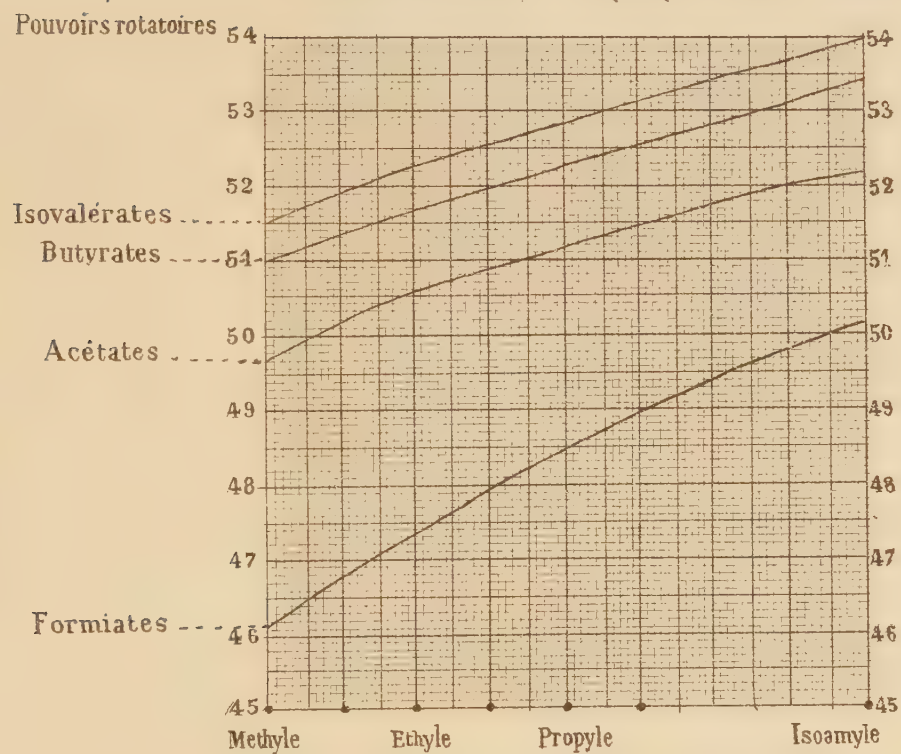
D'autre part, ce pouvoir rotatoire est plus élevé dans les acétates que dans les formiates, dans les butyrates

que dans les acétates, etc... En un mot, le pouvoir rotatoire s'élève avec le poids moléculaire du dissolvant, il est plus fort que pour l'alcool correspondant et il se rapproche de celui de l'acide tout en lui restant supérieur.

Ce qui prouve bien que le poids moléculaire du dissolvant a une grande importance, c'est que dans les résultats obtenus nous trouvons que des éthers de formules entièrement différentes mais de même poids moléculaire ont même pouvoir rotatoire. Ainsi, à part les formiates qui, de même que l'acide formique, semblent se comporter d'une façon spéciale, on voit que le pouvoir rotatoire est le même dans l'acétate de propyle et le butyrate de méthyle qui ont même poids moléculaire. Il est encore à peu près identique dans l'acétate d'isoamyle, le butyrate d'éthyle et l'isovalérate de méthyle ; le même encore avec le butyrate de propyle et l'isovalérate d'éthyle, etc.

Enfin, on constate que de même qu'avec les acides et les alcools l'augmentation du pouvoir rotatoire dans les éthers est presque proportionnelle à l'accroissement du poids moléculaire de ces éthers, c'est-à-dire que pour chaque C H_2 qui s'ajoute à la molécule, le pouvoir rotatoire s'élève d'une même quantité.

POUVOIRS ROTATOIRES DANS QUELQUES SÉRIES D'ETHERS



Radicaux alcooliques de divers éthers.

CHAPITRE VII

Résumé

De l'examen et de la similitude des résultats obtenus dans les diverses séries examinées, nous pouvons déduire les renseignements suivants :

Tout d'abord il résulte de nos expériences que la loi trouvée par Biot relativement aux variations du pouvoir rotatoire du camphre dans des solutions alcooliques de diverses concentrations se vérifie également pour tous les dissolvants que nous avons employés.

En effet, nous avons toujours constaté que le pouvoir rotatoire était d'autant plus fort que le titre de la solution était plus élevé, c'est-à-dire qu'elle était plus riche en camphre. Puisque nous avons vérifié cette loi sur un assez grand nombre de liquides de nature chimique tantôt voisine, tantôt très éloignée, nous pouvons donc dire qu'elle doit s'appliquer à tous les dissolvants du camphre.

Nous avons établi dans quelles conditions la température influait sur le pouvoir rotatoire : c'est lorsque son intervention est brusque, mais pour une augmentation

lente, il ne varie pas. Ces résultats expliquent peut-être les divergences d'opinion de deux physiciens. Biot et Tuchmid qui prétendent, le premier que le pouvoir rotatoire croît rapidement avec la température, le second, au contraire, qu'elle n'a aucune action.

Nous avons aussi démontré que le pouvoir rotatoire du camphre ne se modifie pas avec le temps puisque tous les essais, qu'ils soient faits de suite ou 1/2 heure ou 6 heures après la dissolution, ont toujours donné les mêmes chiffres pour tous les dissolvants employés.

Nous avons encore constaté ce fait nouveau et tout à fait inattendu qui s'est réalisé aussi bien pour les divers alcools et acides que dans la série benzénique, c'est que le degré d'activité du camphre est le même dans les divers isomères d'un même dissolvant. Nous avons vu en effet le pouvoir rotatoire rester le même dans l'orthoxylène et le métaxylène ; il est encore identique dans le cumène, pseudocumène et mésitylène, dans l'alcool propylique normal et l'alcool isopropylique, dans les alcools isobutylique et butylique tertiaire, dans l'acide butyrique normal et isobutyrique, etc.

Ces exemples sont, il nous semble, assez nombreux pour qu'on puisse regarder ce fait comme exact et comme se reproduisant pour tous les autres termes non expérimentés.

Or, ces divers isomères n'ont de commun que la formule chimique, c'est-à-dire le poids moléculaire ; les autres propriétés chimiques, physiques, présentent quelquefois des différences assez considérables. Il faut donc admettre que l'identité des propriétés optiques du camphre dans ces divers isomères est due à ce qu'ils

ont d'identiques entre eux, c'est-à-dire à leur poids moléculaire.

D'ailleurs, nos essais nous ont montré combien le poids moléculaire des dissolvants avait d'influence sur la valeur du pouvoir rotatoire du camphre, puisque nous avons trouvé ce caractère encore inconnu qu'il augmente avec le poids moléculaire du dissolvant. Nous avons toujours vu en effet, et dans toutes les séries étudiées, les chiffres représentant le pouvoir rotatoire devenir plus élevés à mesure que le terme s'avance dans la série, c'est-à-dire que son poids moléculaire était plus grand.

L'examen des courbes de variations prouve très nettement ce fait et il montre en temps que cette élévation du pouvoir rotatoire est presque proportionnelle à l'augmentation du poids moléculaire puisque les courbes sont à peu près équidistantes. Elles sont aussi parallèles indiquant ainsi que les variations dues à la concentration sont les mêmes dans les divers dissolvants. Ce caractère se montre surtout très bien dans les alcools et les acides.

D'ailleurs, comme nous l'avons montré au chapitre II, les nombres trouvés ne sont qu'approximatifs, le chiffre vrai ne pouvant être obtenu qu'avec un instrument qui permettrait de saisir exactement le point voulu. Or, avec le polarimètre, c'est la plus ou moins grande sensibilité de l'œil qui donne le degré de précision de l'examen ; mais après quelques essais, l'œil se fatigue et devient incapable de saisir des différences presque imperceptibles de teintes d'où des erreurs presque inévitables.

Il doit donc être permis, puisque les nombres trouvés ne sont qu'approximatifs, de les faire varier dans une certaine limite, très restreinte, et de les considérer comme justes dans cet intervalle. Dans ces conditions on arrive à établir des courbes parfaitement parallèles et équidistantes et qui permettent alors de dire que les variations du pouvoir rotatoire du camphre dues à la concentration, sont les mêmes pour les divers termes d'une même série chimique, et que dans cette même série l'élévation du pouvoir rotatoire est proportionnelle à l'augmentation du poids moléculaire du dissolvant.

Au lieu de considérer le poids moléculaire comme la cause de cette élévation du pouvoir rotatoire, on pourrait peut-être supposer que la densité du dissolvant joue là un rôle prépondérant; c'est, qu'en effet, d'une façon générale, la densité augmente à mesure que le terme s'élève dans la série. On pourrait donc dire que, puisque le dissolvant devient de plus en plus dense, le rayon lumineux polarisé qui le traverse éprouve un retard dans sa vitesse, par suite les vibrations peuvent être influencées et produire une déviation de plus en plus grande, et alors il faut mettre sur le compte de la densité ce que nous attribuons au poids moléculaire.

Pour que cette idée soit admissible, il faut que la densité des dissolvants s'accroisse en même temps que le pouvoir rotatoire. Or, ceci n'est pas, il nous est donc facile d'anéantir une pareille hypothèse.

En effet, comparons dans la série des alcools la

densité de quelques termes au pouvoir rotatoire correspondant :

Alcool méthylique...	Densité	0,814	Pouvoir rotatoire	41,33
Alcool éthylique.....	id.	0,792	id.	43,41
Alcool isopropylique.	id.	0,791	id.	45,33
Alcool amylique.....	id.	0,811	id.	48,66

Nous voyons immédiatement que, tandis que le pouvoir rotatoire s'élève progressivement d'un terme à l'autre, la densité s'abaisse d'abord, pour se relever ensuite brusquement. Donc, il n'y a aucun rapport entre les densités et les pouvoirs rotatoires et l'on est bien obligé d'admettre que ces derniers sont fonctions du poids moléculaire.

On peut résumer toutes les expériences et les résultats précédents en disant que le pouvoir rotatoire du camphre croît avec le poids moléculaire du dissolvant. Or, il est possible, à l'aide de cette loi, de démontrer que l'action d'un dissolvant quelconque sur le camphre ne produit pas une simple dissolution, mais qu'il se fait de véritables combinaisons.

Si l'on examine en effet le pouvoir rotatoire d'un certain nombre de combinaisons appartenant à une même fonction et produites par l'association d'un même corps actif à diverses substances à poids moléculaires progressifs, on constate que ce pouvoir rotatoire s'élève en même temps que la molécule devient plus lourde.

Dans la série des éthers de l'acide tartrique on en trouve des exemples nombreux.

Si l'on détermine le pouvoir rotatoire de quelques-uns de ces éthers, on trouve les nombres suivants :

Pour le tartrate de méthyle....	Pouvoir rotatoire,	2,14
Pour le tartrate d'éthyle.....	id.	7,66
Pour le tartrate de propyle....	id.	12,44
Pour le tartrate d'isobutyle....	id.	19,87

Avec d'autres combinaisons plus compliquées il en est de même :

Dans le diacétyltartrate d'éthyle.	Pouvoir rotatoire,	1,02
id. id. propyle.	id.	6,52
id. id. isobutyle	id.	10,29

Pour le camphre on trouve :

Dans le camphre cyanométhylé...	Pouvoir rotatoire	=	107,69	dans le toluène
id. id. cyanoéthylé.	id.	=	120,71	id.
id. id. cyanopropylé	id.	=	126,72	id.

et il est probable que si l'on classait un certain nombre d'autres combinaisons en séries bien nettes, on trouverait les mêmes indications.

De la similitude des résultats obtenus au point de vue du pouvoir rotatoire avec certaines combinaisons et les dissolutions camphrées, il est bien permis de conclure que ces dissolutions sont de véritables combinaisons.

D'ailleurs on peut encore le démontrer en appliquant à nos chiffres deux des lois stéréochimiques de Guye que voici en principe :

1° Toutes les fois qu'en substituant un radical à un

autre dans la molécule d'un corps actif, on laisse le centre de gravité du même côté des plans de symétrie du carbone actif, le pouvoir rotatoire du dérivé substitué ainsi obtenu doit conserver le même signe.

2° Si, par suite de cette substitution, le centre de gravité s'éloigne ou se rapproche des plans de symétrie, le pouvoir rotatoire du substitué est plus grand ou plus petit que celui dont il dérive.

D'après la 2^e loi de Guye, lorsque le pouvoir rotatoire s'élève c'est que le centre de gravité de la molécule se déplace et s'éloigne des plans de symétrie, et pour que ce déplacement ait lieu il faut qu'une des composantes, qu'une des forces appliquées aux sommets tétraédriques s'accroisse, c'est-à-dire qu'un nouveau radical viennent se fixer sur un sommet pour former une combinaison ; et à mesure que ce radical aura un poids moléculaire plus élevé, le centre de gravité se déplaçant davantage le pouvoir rotatoire sera plus élevé et il s'accroîtra d'une quantité qui dépend du poids moléculaire du radical.

Ces considérations théoriques déduites des lois de Guye pour les combinaisons sont en conformité parfaite avec nos expériences, puisqu'à mesure que nous employons un dissolvant de poids moléculaire plus grand, nous obtenons un pouvoir rotatoire plus élevé et d'une quantité presque proportionnelle à l'accroissement du poids moléculaire. Il faut donc en conclure que les dissolutions camphrées fonctionnent comme de véritables combinaisons.

On peut encore, à l'aide des mêmes lois, indiquer dans quelles régions de la molécule s'effectuent ces combinaisons.

Puisque le pouvoir rotatoire ne change-pas de signe dans ces divers essais, c'est que d'après la 1^{re} loi de Guye, le centre de gravité reste du même côté des plans de symétrie. Or, ce centre de gravité se trouve naturellement placé plus près du sommet le plus chargé c'est-à-dire sur lequel est fixé le plus fort radical et comme dans les diverses expériences faites sur des dissolvants d'une même série le pouvoir rotatoire s'élève, cela indique que le centre de gravité s'éloigne des plans de symétrie toujours dans la même direction, qu'il se rapproche toujours du même sommet, par conséquent il semble que c'est sur ce sommet ou sur un des sommets tétraédriques les plus voisins que se fait la combinaison.

On peut donc résumer tout ceci en disant que les divers dissolvants forment avec le camphre des combinaisons qui s'effectuent peut-être sur les éléments voisins du radical $C^3 H^7$.

(Laboratoire de chimie médicale et pharmaceutique).

(Novembre 1892 — Mars 1894).

CONCLUSIONS

De toutes nos expériences et des résultats obtenus, on peut déduire les conclusions suivantes :

1° Le pouvoir rotatoire du camphre en dissolution croît avec la concentration de la solution examinée :

2° Il ne subit aucune modification avec le temps.

3° Il reste le même dans les divers isomères d'un même dissolvant.

4° Pour les différents termes d'une même série chimique homologue employés comme dissolvants, l'influence de la concentration sur le pouvoir rotatoire du camphre est la même et celui-ci s'accroît en même temps que le poids moléculaire du dissolvant et proportionnellement à l'augmentation de ce poids moléculaire.

5° On peut se servir de ces résultats pour démontrer que dans l'action des divers dissolvants sur le camphre il se fait de véritables combinaisons et il semble qu'il n'est pas invraisemblable d'admettre qu'elles s'effectuent sur un sommet tétraédrique voisin du radical C^3H^7 en appliquant les lois stéréochimiques de Guye.

VU :

Le Doyen,
LORTET.

VU : BON A IMPRIMER,
Le Président de la Thèse,
HUGOUNENQ.

PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur,
EM. CHARLES.

